

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年10月2日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/081706 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10, H01B 1/06

橋区 赤塚新町 3-3 2-5-3 03 Tokyo (JP). 原田 浩志 (HARADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒290-0005 千葉県市原市 山木 4-4-3 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02630

(22) 国際出願日: 2003年3月6日 (06.03.2003)

(74) 代理人: 井波 実 (INAMI, Minoru); 〒102-0093 東京都千代田区 平河町 2丁目 3番 11号 花菱イマス平河町ビル 4階 成瀬・稲葉・井波特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-061917 2002年3月7日 (07.03.2002) JP
特願2002-372154 2002年12月24日 (24.12.2002) JP
特願2003-035968 2003年2月14日 (14.02.2003) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4丁目 1番 8号 Saitama (JP). 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-0067 山口県 宇部市 大字小串 1978番地の96 Yamaguchi (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 猛央 (YAMAGUCHI, Takeo) [JP/JP]; 〒216-0005 神奈川県 川崎市 宮前区土橋 3-1 5-2 Kanagawa (JP). 大矢 修生 (OHYA, Shyusei) [JP/JP]; 〒262-0033 千葉県 千葉市 花見川区幕張本郷 1-2 3-1 5-4 03 Chiba (JP). 中尾 真一 (NAKAO, Shin-ichi) [JP/JP]; 〒175-0093 東京都 板

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTE FILM AND SOLID POLYMER FUEL CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池

(57) Abstract: An electrolyte film having a porous base material having pores filled with a first polymer capable of conducting a proton, wherein the porous base material comprises at least one second polymer selected from the group consisting of polyimides and polyamides; and a fuel cell, particularly a solid polymer fuel cell, more specifically a direct methanol polymer fuel cell, using the electrolyte film. The electrolyte film is excellent in the inhibition of permeation of methanol, exhibits no or reduced change in its area, and is excellent in proton conductivity.

(57) 要約: 本発明は、メタノール透過阻止性に優れ、面積変化がないか又は低下したものであり、且つプロトン伝導性が優れた電解質膜、及び該電解質を用いた燃料電池、特に固体高分子型燃料電池、より具体的には直接型メタノール固体高分子型燃料電池を開示する。詳細には、本発明は、多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる電解質膜; 及び該電解質を用いた燃料電池を開示する。

WO 03/081706 A1

明 細 書

電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池

技術分野

本発明は一般的に電解質膜及び該電解質を用いた燃料電池に関し、詳細には電解質膜及び該電解質を用いた直接型メタノール固体高分子型燃料電池に関する。

また、本発明は、多孔質膜に電解性物質を充填した電解質膜の製造方法に関し、特に再現性よく且つむらが少なく電解性物質を均一に含有することが可能である多孔質膜を基材とした電解質膜の製造方法に関する。特に、本発明は電解質膜の製造方法に関し、詳細には固体高分子形燃料電池、更に詳細には直接型メタノール燃料電池用電解質膜に関する。

背景技術

地球的な環境保護の動きが活発化するにつれて、いわゆる温暖化ガスや NO_x の排出防止が強く叫ばれている。これらのガスの総排出量を削減するために、自動車用の燃料電池システムの実用化が非常に有効と考えられている。

固体高分子型燃料電池（PEFC、Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、低温動作、高出力密度、発電反応で水しか生成されないという優れた特徴を有している。なかでも、メタノール燃料のPEFCは、ガソリンと同様に液体燃料として供給が可能なため、電気自動車用動力として有望であると考えられている。

固体高分子型燃料電池は、改質器を用いてメタノールを水素主成分のガスに変換する改質型と、改質器を用いずにメタノールを直接使用する直接型（DMFC、Direct Methanol Polymer Fuel Cell）の二つのタイプに区分される。直接型燃料電池は、改質器が不要であるため、1)軽量化が可能である。また、2)頻繁な起動・停止に耐えうる、3)負荷変動応答性も大幅に改善できる、4)触媒被毒も問題にならないなどの大きな利点があり、その実用化が期待されている。

しかしながら、メタノール燃料のPEFCの電解質として、i)メタノール透過阻止性（メタノールが電解質を透過しないこと）；ii)耐久性、より詳しくは高温（80℃以上）運転での耐熱性；iii)起動・終了によって膜への液湿潤・

乾燥に伴う面積変化がないか又は少ないこと；及び iv) プロトン伝導性；v) 薄膜化；vi) 化学的耐性などを有することが求められているが、これらの要件を十分に満たす電解質膜は存在しなかった。

また、ポータブル用のメタノール燃料 P E F C という観点においては、i) メタノール透過阻止性が重要であり、且つ常温付近での運転が可能であることが重要となる一方、高温での耐久性は重要度が低くなる。

例えば、直接メタノール形燃料電池として、電解質として固体高分子電解質であるデュポン社のナフィオン（登録商標）膜、ダウケミカル社のダウ膜などを用いた場合には、メタノールが膜を透過してしまうことによる起電力の低下という問題が指摘されている。また、燃料電池運転時の雰囲気である湿潤状態で電解質膜が膨潤しクリーブが大きくなり寸法安定性が損なわれるという問題も指摘されている。さらに、これらの電解質膜は非常に高価であるという経済上の問題も有している。

一方、従来、多孔質膜内細孔に異なる物質を充填保持することによって新たな機能を発現する試みがなされている。例えば、ベースとなる多孔質膜として、ポリマー系多孔質膜を用いたものが知られている。

これらの多孔質膜としては種々のものが知られており、それらの多くは耐熱性、化学的安定性、力学物性、寸法安定性のいずれかが劣り、材料設計の自由度が少ないことが知られている。

このため、高分子多孔質膜として液晶ポリマーまたは溶媒可溶性の熱硬化性もしくは熱可塑性ポリマー製の多孔質膜を使用し、多孔性基材にプロトン伝導性を有するポリマーを充填して好ましくは熱プレスして製造した電解質膜が燃料電池用電解質膜として好適であることが提案された（米国特許第 6 2 4 8 4 6 9 号明細書）。しかしながら前記電解質膜は、使用するポリマーがメタノールにより膨潤しやすく厚みおよび面積の変化率が大きくなる。また、電解質膜は、熱プレス法により製造するため平滑な平面が得られず、厚みむらが大きく厚み制御も不可能であり、均一で制御された厚みを有するものが求められる燃料電池用電解質膜としては好ましくない。

燃料電池用電解質膜などの電解質膜を製造する場合、特に耐熱性高分子材料が

らなる多孔質膜を基材として用いた電解質膜を再現性よく且つむらが少なく電解性物質を均一に含有することが可能とした製造方法が求められている。

また、電解質、特に燃料電池用電解質、その中でも特に直接型メタノール燃料電池用電解質膜に求められる特性を有する、優れた電解質膜のより簡便な製造方法および燃料用電解質膜が求められている。

発明の開示

よって、本発明の目的は、上記要件を満たす電解質膜を提供することにある。特に、本発明の目的は、上記要件のうち、i) メタノール透過阻止性に優れ、iii) 面積変化がないか又は低下したものであり、且つ iv) プロトン伝導性が優れた電解質膜を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、上記の要件を有する電解質膜を有する燃料電池、特に固体高分子型燃料電池、より具体的には直接型メタノール固体高分子型燃料電池を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、電解性物質が均一に含有する電解質膜の製造方法を提供することにある。即ち、例えば電解質膜などの電解質膜間及び材料内でのむらが少なく且つ再現性よい製造方法および優れた燃料電池用電解質膜を提供することにある。また、所望の充填率で電解性物質、特に電解質を充填することができる電解質膜及びその製法、例えば、メタノール透過性とプロトン伝導性を用途に合わせてバランスさせた電解質膜を容易に作製することができ且つ工業的に非常に有益である直接メタノール型燃料電池用電解質膜及びその製法を提供することにある。

より具体的には、本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的の他に、高耐熱性の多孔質膜に、容易且つ均一に、高い充填率で、むらがなく又はむらが非常に抑えられた状態で、電解性物質を充填させる電解質膜、特に燃料電池用電解質膜の製造方法および優れた特性を有する燃料電池用電解質膜、電解質膜—電極接合体及び燃料電池を提供することにある。

本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的の他に、寸法又は形状の安定化が、向上したプロトン伝導性をもたらし、工業的に有益な燃料電池用電解質

膜の製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的の他に、多孔質膜の細孔に簡便な操作で電解性物質であるプロトン伝導性物質を充填する電解質膜の製造方法、特に良好なプロトン伝導性を有し且つメタノール透過（クロスオーバー）を抑制した直接型メタノール燃料電池用電解質膜の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記目的の他に、優れた特性を有する燃料電池用電解質膜、電解質膜－電極接合体及び燃料電池を提供することにある。

本発明者らは、鋭意検討の結果、以下の発明を見出した。

< 1 > 多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第 1 ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の第 2 ポリマーを有してなる、上記電解質膜。

< 2 > 上記< 1 >において、多孔性基材が、芳香族ポリイミド類から選ばれる少なくとも 1 種を有してなるのがよい。

< 3 > 上記< 1 >において、多孔性基材が、芳香族ポリアミド類から選ばれる少なくとも 1 種を有してなるのがよい。

< 4 > 上記< 1 >～< 3 >のいずれかにおいて、多孔性基材が、平均細孔径：0.01～1 μm 、空孔率：20～80%、厚さ5～300 μm であるのがよい。

< 5 > 上記< 1 >～< 4 >のいずれかにおいて、多孔性基材が、耐熱温度が200℃以上であり、且つ105℃で8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が±1%以下であるのがよい。

< 6 > 上記< 1 >～< 5 >において、多孔性基材が、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し且つ膜の両表面で多孔質構造を有し、貫通孔を形成しているのがよい。

< 7 > 上記< 1 >～< 6 >において、第 1 ポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーであるのがよい。

< 8 > 上記< 1 >～< 7 >において、基材の細孔に、プロトン伝導性を有する第 3 ポリマーをさらに充填してなるのがよい。

< 9 > 上記< 1 >～< 8 >のいずれかにおいて、電解質膜は、25℃で湿度100%の条件でプロトン伝導度が 0.001 S/cm 以上 10.0 S/cm 以下、好適には 0.01 S/cm 以上 10.0 S/cm 以下であるのがよい。

< 10 > 上記< 1 >～< 9 >のいずれかにおいて、電解質膜は、25℃でのメタノールの透過係数の逆数が $0.01\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以上 $10.0\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以下、好適には $0.01\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以下であるのがよい。

< 11 > 上記< 1 >～< 10 >のいずれかにおいて、電解質膜は、25℃における乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が約1%以下、すなわち約1～0%であるのがよい。

< 12 > 多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類およびポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなり、25℃における乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が約1%以下であることを特徴とする電解質膜。

< 13 > 上記< 12 >において、前記電解質膜は、25℃で湿度100%の条件でプロトン伝導度が 0.001 S/cm 以上 10.0 S/cm 以下である電解質膜。

< 14 > 上記< 1 >～< 13 >のいずれかの電解質膜を有する燃料電池。

< 15 > 上記< 1 >～< 13 >のいずれかの電解質膜を有する固体高分子型燃料電池。

< 16 > 上記< 1 >～< 13 >のいずれかの電解質膜を有する直接型メタノール固体高分子型燃料電池。

< 17 > カソード極、アノード極、及び該両極に挟まれた電解質を有する固体高分子型燃料電池であって、前記電解質が、多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなり、該多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる、上記固体高分子型燃料電池。

< 18 > 上記< 17 >において、多孔性基材が、芳香族ポリイミド類から選

ばれる少なくとも1種を有してなるのがよい。

<19> 上記<17>において、多孔性基材が、芳香族ポリアミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなるのがよい。

<20> 上記<17>～<19>のいずれかにおいて、多孔性基材が、平均細孔径： $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、空孔率： $20 \sim 80\%$ 、厚さ $5 \sim 300 \mu\text{m}$ であるのがよい。

<21> 上記<17>～<20>のいずれかにおいて、多孔性基材が、耐熱温度が 200°C 以上であり、且つ 105°C で8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が $\pm 1\%$ 以下であるのがよい。

<22> 上記<17>～<21>において、多孔性基材が、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し、且つ膜の両表面で多孔質構造を有するのがよい。

<23> 上記<17>～<22>において、第1ポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーであるのがよい。

<24> 上記<17>～<23>において、基材の細孔に、プロトン伝導性を有する第3ポリマーをさらに充填してなるのがよい。

<25> 上記<17>～<24>のいずれかにおいて、電解質膜は、 25°C で湿度 100% の条件でプロトン伝導度が 0.001 S/cm 以上 10.0 S/cm 以下、好適には 0.01 S/cm 以上 10.0 S/cm 以下であるのがよい。

<26> 上記<17>～<25>のいずれかにおいて、電解質膜は、 25°C でのメタノールの透過係数の逆数が $0.01 \text{ m}^2 \text{ h/kg} \mu\text{m}$ 以上 $10.0 \text{ m}^2 \text{ h/kg} \mu\text{m}$ 以下、好適には $0.01 \text{ m}^2 \text{ h/kg} \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \text{ m}^2 \text{ h/kg} \mu\text{m}$ 以下であるのがよい。

<27> 上記<17>～<26>のいずれかにおいて、電解質膜は、 25°C における乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が約 1% 以下、すなわち約 $1 \sim 0\%$ であるのがよい。

<28> 上記<17>～<27>のいずれかにおいて、固体高分子型燃料電池が、直接型メタノール固体高分子型燃料電池であるのがよい。

<29> ポリイミド多孔質膜に電解性物質を充填した電解質膜の製造方法で

あって、電解性物質がプロトン伝導性を有するポリマーを構成するモノマーであり、多孔質膜の細孔に該モノマーを充填した後、モノマーを加熱により重合する工程を有する方法。

< 3 0 > ポリイミド多孔質膜に電解性物質を充填した電解質膜の製造方法であって、電解性物質がプロトン伝導性を有するポリマーを構成するモノマーであり、多孔質膜の細孔に該モノマーを充填した後、モノマーを加熱により重合する工程後に、再度モノマーを充填し再び加熱により重合を行う工程を少なくとも1回以上繰り返すことにより、充填材料の充填率を制御することを特徴とする電解質膜の製造方法。

< 3 1 > ポリイミド多孔質膜に電解性物質を充填した電解質膜の製造方法であって、加熱により重合する工程と、以下の(X-1)工程～(X-4)工程のうちのいずれか1工程、又は任意の2工程の組合せ、又は任意の3工程の組合せ、又はすべての工程とを組合せて、前記多孔質膜の細孔に電解性物質を充填するか、及び／又は前記多孔質膜の細孔に電解性物質を充填した後、以下の(Y-1)工程及び／又は(Y-2)工程を用いる電解質膜の製造方法。

(X-1) 多孔質膜を親水化し、その後該多孔質膜をモノマー又はその溶液に浸漬する工程；

(X-2) モノマー又はその溶液に界面活性物質を添加し浸漬液を得、該浸漬液に多孔質膜を浸漬する工程；

(X-3) 多孔質膜をモノマー又はその溶液中に浸漬した状態で減圧操作を行う工程；及び

(X-4) 多孔質膜をモノマー又はその溶液中に浸漬した状態で超音波を照射する工程；並びに

(Y-1) 多孔質膜の両表面に電解性物質を吸収する多孔質基材を接触させる工程；及び

(Y-2) 多孔質膜の両表面に過剰に付着する電解性物質を平滑材料で除去する工程。

< 3 2 > ポリイミド多孔質膜に電解性物質を充填した電解質膜の製造方法であって、電解性物質がプロトン伝導性を有するポリマーを構成するモノマーであ

り、該モノマー又はその溶液に界面活性物質を添加して浸漬液を調製する工程；及び、モノマーを加熱により重合する工程；を有する電解質膜の製造方法。

<33> 上記<29>～<32>のいずれかにおいて、ポリイミド多孔質膜がメタノール及び水に対して実質的に膨潤しない材料であるのがよい。

<34> 上記<29>～<33>のいずれかにおいて、上記(X-2)の界面活性物質添加工程において、さらにラジカル重合開始剤を含有させるのがよい。

<35> 上記<29>～<34>のいずれかにおいて、電解性物質がプロトン伝導性を有するポリマーであり、加熱による重合工程により架橋構造を有するのがよい。

<36> 上記<29>～<35>のいずれかにおいて、細孔に充填された電解性物質がプロトン伝導性ポリマーであり、該プロトン伝導性ポリマーが多孔質膜の界面と化学的に結合しているのがよい。

<37> 上記<29>～<36>のいずれかの方法により得られる電解質膜は、その細孔にプロトン伝導性ポリマーが充填された、電解質膜、特に固体高分子燃料電池用電解質膜、その中でも特に直接型メタノール型燃料電池用電解質膜であるのがよい。

<38> 上記<29>～<37>のいずれかにおいて、ポリイミドが、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分としてオキシジアニリンを各々含有するポリイミドであるのがよい。

<39> 25℃で湿度100%の条件でプロトン伝導度が0.001 S/cm以上10.0 S/cm以下、好適には0.01 S/cm以上10.0 S/cm以下であり、25℃でのメタノールの透過係数の逆数が0.01 m²h/kgμm以上10.0 m²h/kgμm以下、好適には0.01 m²h/kgμm以上1.0 m²h/kgμm以下であり、さらに25℃における乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が約1%以下、すなわち約1～0%であることを特徴とする燃料電池用電解質膜。

<40> 上記<39>において、ポリイミドが、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成

分としてオキシジアニリンを各々含有するポリイミド、特に3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびオキシジアニリンを主成分として含有する、すなわち各々50モル%以上含有するポリイミドであるのがよい。

<41> 上記<39>あるいは<40>の燃料電池用電解質膜を用いた電解質膜-電極接合体。

<42> 上記<41>の電解質膜-電極接合体を用いた燃料電池。

図面の簡単な説明

図1は、膜面積変化率測定結果とプロトン伝導率測定結果とをグラフ化したものである。

図2は、メタノール透過性能評価結果とプロトン伝導率測定結果とをグラフ化したものである。

図3は、実施例II-5における固体高分子型燃料電池の電流密度-セル電圧の関係(I-V曲線)を示す。

図4は、実施例II-6における直接メタノール型燃料電池の電流密度-セル電圧の関係(I-V曲線)を示す。

図5は、実施例II-6における直接メタノール型燃料電池の電流密度-出力密度の関係(I-W曲線)を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電解質膜は、多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなり、多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる。

第2のポリマーとして、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。特に、芳香族ポリイミド類及び芳香族ポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよく、好ましくは芳香族ポリイミド類から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。

本明細書において、ポリイミド類、特に芳香族ポリイミド類とは次のようなも

のをいう。即ち、ポリイミド類とは、テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分、好ましくは芳香族ジアミン成分と、を重合して得られたポリアミック酸或いはその部分的にイミド化したポリイミド前駆体を、さらに熱処理或いは化学処理することで閉環して得られたものをいう。本発明のポリイミド類は、耐熱性を有する。なお、イミド化率は、約50%以上であるのがよく、好ましくは70%以上、より好ましくは70～99%であるのがよい。

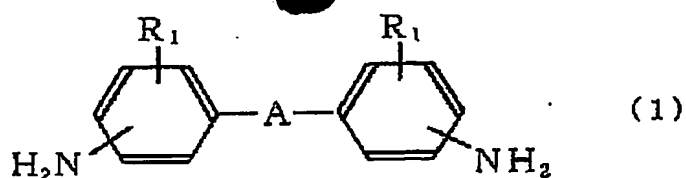
また、本明細書において、ポリアミド類、特に芳香族ポリアミド類とは次のようなものをいう。即ち、ポリアミド類とは、酸アミド結合(—CONH—)によってポリマーを形成したものをいい、特に芳香族ポリアミド類とは、ポリマーの主鎖にフェニル基を含むものをいう。

本発明に用いることができるポリイミド類について、以下により詳細に説明する。

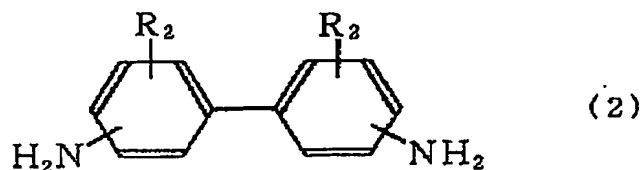
ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロフェノール、N—メチル—2—ピロリドン(NMP)、ピリジン、N,N—ジメチルアセトアミド、N,N—ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

テトラカルボン酸成分とジアミン成分とは、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解、重合して、対数粘度(30℃、濃度; 0.5 g/100 mL NMP)が0.3以上、特に0.5～7であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80℃以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。

ジアミンとしては、例えば、下記一般式(1)又は(2) (ただし、一般式において、 R_1 または R_2 は、水素、低級アルキル、低級アルコキシなどの置換基であり、Aは、O、S、CO、SO₂、SO、CH₂、C(CH₃)₂などの二価の基である。)で示される芳香族ジアミン化合物が好ましい。なお、一般式(1)における2つの R_1 は同一でも異なってもよく、同様に一般式(2)における2つの R_2 は同一でも異なってもよい。



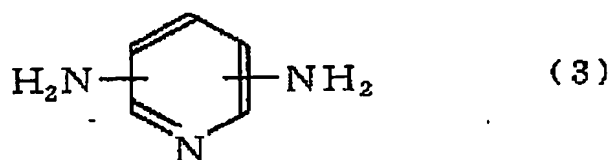
または



具体的には、芳香族ジアミン化合物として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、DADEと略記することもある）、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。また、上記芳香族ジアミン化合物をパラフェニレンジアミンでその一部が置換されていてもよい。

また、上記以外のジアミンとしては、例えば下記一般式（3）で示されるジアミノピリジン化合物であってもよく、具体的には、2, 6-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。

なお、ジアミン成分は、上記の各ジアミンを2種以上組合わせて用いてもよい。



テトラカルボン酸成分として、好適にはビフェニルテトラカルボン酸を挙げることができる。例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、s-BPDAと略記することもある）、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、a-BPDAと略記することもある）が好ましいが、2, 3, 3', 4'-又は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2, 3, 3', 4'-又は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であっても

よい。ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記の各テトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

また、テトラカルボン酸成分は、前述のビフェニルテトラカルボン酸類のほか、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などの芳香族テトラカルボン酸類であってもよい。また、脂環族テトラカルボン酸成分を、全テトラカルボン酸成分に対して10モル%以下、特に5モル%以下の割合で含有してもよい。

重合されたポリイミド前駆体は、前記有機溶媒に0.3~60重量%、好ましくは1%~30重量%の割合で溶解してポリイミド前駆体溶液に調製される(重合溶液をそのまま用いても良い)。また、調製されたポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は10~10000ポイズ、好ましくは40~3000ポイズである。

ポリイミド前駆体溶液は、例えば前駆体溶液を円滑な基材上にフィルム状に流延された後、少なくとも片面に溶媒置換速度調整材を配した積層フィルムとされる。ポリイミド前駆体溶液の流延積層フィルムを得る方法としては特に制限はないが、該ポリイミド前駆体溶液を基台となるガラス等の板上或いは可動式のベルト上に流延した後、流延物表面を溶媒置換速度調整材で覆う方法、該ポリイミド前駆体溶液をスプレー法或いはドクターブレード法を用いて溶媒置換速度調整材上に薄くコーティングする方法、該ポリイミド前駆体溶液をTダイから押出して溶媒置換速度調整材間に挟み込み、両面に溶媒置換速度調整材を配した3層積層フィルムを得る方法などの手法を用いることができる。

溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。溶媒置換速度調整材の膜厚は5~500 μm 、好ましくは10~100 μm であり、フィルム断面方向に貫通した0.01~10 μm 、好ましくは0.03~1 μm の孔が十分な密度で分散しているものが好適である。溶媒置換速度調整材の膜厚が上記範

囲より小さいと溶媒置換速度が速すぎる為に析出したポリイミド前駆体表面に緻密層が形成されるだけでなく凝固溶媒と接触させる際にシワが発生する場合があるので適当でなく、上記範囲より大きいと溶媒置換速度が遅くなる為にポリイミド前駆体内部に形成される孔構造が不均一となる。

溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロース、ポリフッ化エチレン樹脂などを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

複層化されたポリイミド前駆体流延物は、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒 99.9～50 重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒 0.1～50 重量%との混合溶媒を用いることができる。非溶媒及び溶媒の組合わせには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。

多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱処理或いは化学処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱処理は、溶媒置換速度調整材を取り除いたポリイミド前駆体多孔質フィルムをピン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて 280～500℃で 5～60 分間行われる。

ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行われる。また、特開平 4-339835 号公報のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、ポリイミド多孔質フィルムを複層構成で製造する場合に好適に用いられる。複層ポリイミド多孔質フィルムは、例えば溶媒置換速度調整材として用いるポリオレフィン微多孔膜表面をポリイミド多孔質層との界面接着性を改良するためにプラズマ、電子線或いは化学処理し

た後、ポリイミド前駆体溶液流延物と複層化し、凝固溶媒との接触によってポリイミド前駆体溶液流延物を析出、多孔質化し、次いで化学処理を行うことで製造することができる。複層ポリイミド多孔質フィルムの化学処理は、積層する溶媒置換速度調整材の融点或いは耐熱温度以下の温度範囲で行われることが好ましい。

熱処理或いは化学処理したポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は、50%以上、好ましくは70~99%である。

イミド化率は赤外吸収スペクトルを用いる方法（ATR法）により、 740 cm^{-1} 或いは 1780 cm^{-1} のイミド基の特性吸収と、内部標準としてのフェニル基の 1510 cm^{-1} の吸収との吸光度比を計算により求め、別に求めたイミド化率100%のポリイミドフィルムにおける対応する吸光度比との比率として百分率（%）の単位にて示した。

このようにして製造されるポリイミド多孔質フィルムは、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、空孔率20~80%、好ましくは40~70%、平均孔径0.01~1 μm 、好ましくは0.05~1 μm である。また、該ポリイミド多孔質フィルムは単層或いは複層のいずれの構成であってもよく、フィルム全体の膜厚が5~300 μm に調製され、ポリイミド多孔質層の耐熱温度は200℃以上、また、105℃で8時間熱処理した際の熱収縮率は±1%以下である。ポリイミド多孔質層の耐熱温度は200℃以上であればよく、上限温度については特に限定されないが、通常500℃以下のポリイミド多孔質層が好適に使用される。なお、本明細書において、耐熱温度とは、例えばDSCで評価したガラス転移温度（ T_g ）のことをいう。

本発明に用いるポリイミド多孔質膜は、ポリイミド製多孔質膜を挙げることができるが、ガラス、アルミナ又はシリカなどの無機材料や他の有機材料との複合材料として用いてもよい。複合材料として用いる場合、その形態は2層以上が積層してなるものであってもよい。

本発明に用いる多孔質膜は、溶媒不溶性、柔軟性及び／又は可撓性、並びに薄膜化の容易性などにおいて、ポリイミド多孔質膜であるのが適当である。特に、ポリイミドが、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分としてオキシジアニリンを各々含有

するポリイミドであること、その中でも特にテトラカルボン酸成分として 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分としてオキシジアニリンを各々主成分とするポリイミドであることが、多孔質膜、得られる電解質膜および電解質膜の寸法安定性、剛性、靱性、化学的安定性の観点から、好ましい。

また、本発明によって得られる電解質膜が直接型メタノール燃料電池用電解質膜に用いる意図においては、多孔質膜は、メタノール及び水に対して実質的に膨潤しない材料であるのがよい。

ポリイミド系多孔質膜は、テトラカルボン酸成分、例えば 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分、例えばオキシジアニリン、ジアミノジフェニルメタン、パラフェニレンジアミンなどの芳香族ジアミンとを N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒中で重合して得られたポリアミック酸溶液から、多孔質化法、例えばポリアミック酸溶液を平坦な基板上に流延して多孔質ポリオレフィン製の溶媒置換速度調整材と接触させた後に水などの凝固液中に浸漬する方法によって、ポリイミド前駆体多孔質フィルムとした後、ポリイミド前駆体多孔質フィルムの両端を固定して大気中で 280~500℃で 5~60 分間加熱することによって得ることができる。

多孔質膜としては、膜（フィルム）の両面間でガスおよび液体（例えばアルコールなど）が透過できる通路（貫通孔）を有するもので、空孔率が好適には 20~80%であるのがよい。

また、平均細孔径が 0.01 μm ~1 μm 、特に 0.05~1 μm の範囲内にあるのがよい。

さらに、膜の厚さが 1~300 μm （例えば 5~300 μm ）、5~100 μm 、さらに 5~50 μm であるのがよい。多孔膜の空孔率、平均細孔径、及び膜厚は、得られる膜の強度、応用する際の特性、例えば電解質膜として用いる際の特性などの点から、設計するのがよい。

本発明に用いることができるポリアミド多孔膜は、ポリアミドとポリエステル

とからなる組成物を有機溶媒処理することによって得ることができる。

本発明に用いることができるポリアミド類として、 ϵ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 ω -エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンなどから得られる重合体や共重合体が挙げられる。

ϵ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサンメチレンジアミンとセバシン酸縮重合によるナイロン66、ヘキサンメチレンジアミンとセバシン酸縮重合によるナイロン610、 ω -ラウロラクタムの開環重合または12-アミノドデカン酸によるナイロン12、及び上記の2成分以上の成分を有する共重合ナイロンなどが挙げられる。

また、メタキシレンジアミン (MXDA) とアジピン酸とから得られる結晶性の熱可塑性ポリマーであるナイロンMXD6が挙げられる。1,4-ジアミンブタンとアジピン酸とから得られるナイロン46が挙げられる。また、ナイロン樹脂のアミド結合の水素をメトキシメチル基で置換されたメトキシメチル化ポリアミドが挙げられる。さらに、テレフタル酸とパラフェニレンジアミンとから得られる芳香族ポリアミドを挙げることでもある。

これらのポリアミド類は、他の熱可塑性プラスチックに比較して強靱である。また、耐摩擦係数が小さい。金属に比較して軽く、引っ張り強さが大きい。成形性が優れており量産性に富む。融点が高く、+100℃までなど使用可能温度範囲を持ち、耐熱耐寒性に優れている。金属材料に比較して弾性係数が小さく、衝撃や振動を吸収する。耐油性、耐アルカリ性は特に優れている。

ポリアミド類の分子量は特に限定されないが、平均分子量が8,000～50,000、特に10,000～30,000のものが好ましい。

ポリエステルとしては、通常のポリエステルやラクTONの開環重合で得られたポリラクTONなどが挙げられる。ポリラクTONとしては、プロピオラクTON (β -ラクTON)、ブチロラクTON (γ -ラクTON)、 δ -バレロラクTON (δ -ラクTON) などの環状エステルを開環重合したものが挙げられる。これらポリエステルの分子量は特に限定されないが、平均分子量が1,000～50,000、特に1,500～20,000のものが好ましい。

ポリアミド類とポリエステルとの混合割合は、特に限定されないが、ナイロン：ポリエステル＝25～75：75～25（重量%）、特に30～70：70～30（重量%）が好ましい。上記の割合を外れると、ナイロンとポリエステルからなる組成物の分散状態が悪くなり、この組成物を用いて製造したナイロン多孔膜の孔が貫通しにくいなどの問題がある。

ポリアミド類とポリエステルの組成物の混合方法としては、キャスト法などの湿式方法などの通常の方法が採用できる。キャスト法として、例えばポリアミド類とポリエステルの混合溶液を調製し、キャストしてフィルム化する方法が挙げられる。

上記の混合溶液の溶媒としては、ヘキサフルオロイソプロパノール、トリフルオロエタノール、酢酸、*m*-クレゾール、ギ酸、硫酸、クロロフェノール、トリクロル酢酸、炭酸エチレン、リン酸、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどが挙げられる。

キャスト溶液の濃度は、通常、20～50 wt %である。キャスト温度は、ヘキサフルオロイソプロパノールの場合、通常、室温であるが、条件によっては、より高温であってもよい。ガラス上などに薄く塗布し、好ましくは室温で乾燥して組成物を製造することができる。乾燥する際には、逆さまにして放置してもよい。

また、通常の混練機を用いた熔融混練などの乾式法でも混合できる。混練機としては、一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどが挙げられる。熔融混練し、ペレットとして得ることができる。このペレットは射出成形、ブロー成形、押出成形等によって、成形品、フィルム、パイプ、チューブなどの任意の形状に成形される。

上記のようにして得られる本発明の多孔性基材の空孔率は、20%～80%、好ましくは30%～70%であるのがよい。

また、平均孔径は、0.01 μm ～1 μm 、特に0.05～1 μm の範囲内にすることが望ましい。

さらに、基材の厚さは、300 μm 以下、好ましくは5～300 μm であるのがよい。

本発明の多孔性基材はまた、湿潤・乾燥時の面積変化が少ないか又はほとんどないことが望ましい。その点において、本発明の多孔性基材は、耐熱温度が200℃以上であり、且つ105℃で8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が±1%以下であるのがよい。さらに、本発明の多孔性基材は、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し、且つ膜の両表面で多孔質構造を有するのがよい。

本発明の電解質膜は、多孔性材料からなる基材の表面、特に細孔内表面に、第1ポリマーを充填してなる。第1ポリマーの充填方法は、従来より公知の方法で充填されていても、第1ポリマーの一端が細孔内表面に結合されるような状態で充填されていてもよい。また、第1ポリマーと同種であっても異種であってもよい第3ポリマーが第1ポリマーの他に充填されていてもよい。

この第1ポリマーは、イオン交換基を有するのがよい。なお、本明細書において、「イオン交換基」とは、例えば SO_3H 基由来の SO_3^- など、プロトンを持し且つ遊離しやすい基のことをいう。これらが第1のポリマーにペンダント状に存在し、かつ該ポリマーが細孔内を満たすことにより、プロトン伝導性が生じる。したがって、第1ポリマーは、イオン交換基を有する第1のモノマー由来であるのがよい。

なお、第1ポリマーを、その一端を細孔内表面に結合するように形成するには、次のような方法がある。例えば、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等で基材を励起させて、該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成させて、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、第1ポリマーを得る方法である。また、シランカプラー等の化学的方法により、第1ポリマーを細孔内表面に結合させることもできる。さらに、細孔中に第1モノマーを充填し、その内部で重合反応を行わせて第1ポリマーを得る一般的な重合法を用いた後に、得られた第1ポリマーを基材と、例えば上記シランカプラーなどを含むカップリング剤を用いて、化学結合させることもできる。

本発明において、その一端が細孔表面に結合した第1ポリマーを得て、該第1ポリマーを充填する場合、プラズマグラフト重合法を用いるのが好ましい。なお、プラズマグラフト重合は、液相法、及び周知の気相重合法を用いて行うことがで

きる。例えば、プラズマグラフト重合法は、基材にプラズマを照射して、基材表面および細孔内表面に反応開始点を生成させた後に、好適には後に第1ポリマーとなる第1のモノマーを周知の液相重合の方法により接触させ、第1のモノマーを基材表面および細孔内部においてグラフト重合させる。なお、プラズマグラフト重合法の詳しい内容については、本発明の発明者らのうちの一部による先行出願、特開平3-98632、特開平4-334531、特開平5-31343、特開平5-237352、特開平6-246141、WO00/54351にも詳しく説明されている（これらの文献はその全体が本明細書に参照として組み込まれる）。

本発明の第1のモノマーとして使用可能なモノマーとしては、プロトン伝導性を有する高分子物質を与えるモノマーであるのが好ましい。

これらの例として、

(1) p-スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミドのスルホン酸又はホスホン酸誘導体、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アリルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンホスホン酸、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等のアニオン性不飽和モノマーやその塩、など、構造中にビニル基；スルホン酸及びホスホン酸などの強酸基；カルボキシル基などの弱酸基；を有するモノマー及びそのエステルなどの誘導体並びにそれらのモノマー；

(2) アリルアミン、エチレンイミン、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノ基含有不飽和モノマー及びそれらの4級化物；など、構造中にビニル基；アミンのような強塩基；又は弱塩基；を有するモノマー及びそのエステルなどの誘導体並びにそれらのポリマー；

(3) (メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコー

ル（メタ）アクリレートなどのノニオン性不飽和モノマー及びその誘導体並びにそれらのポリマー；
を挙げることができる。

このうち（１）はプロトン伝導性を有するものである。（２）及び（３）は、（１）の補助材料として用いるか、ポリマー化した後に強酸をドーピングすることでプロトン伝導性を付与することができる。

これらのモノマーを１種のみ用いてホモポリマーを形成してもよく、２種以上用いてコポリマーを形成してもよい。電解性物質としてナトリウム塩などの塩のタイプを用いた場合、ポリマーとした後に、それらの塩をプロトン型などにするのがよい。

また、コポリマーの場合、前述のポリマー又はモノマーと他種のモノマーとを共重合してもよい。共重合する他種モノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、メチレンビスアクリルアミドなどを挙げることができる。

なお、「（メタ）アクリル」は「アクリル及び／又はメタクリル」を、「（メタ）アクリロイル」は「アクリロイル及び／又はメタクリロイル」を、「（メタ）アリル」は「アリル及び／又はメタリル」を、「（メタ）アクリレート」は「アクリレート及び／又はメタクリレート」を示す。

これらの不飽和モノマーは、１種又は２種以上を選択して用いることができるが、重合後のポリマーのプロトン伝導性を考えると、スルホン酸基を含有する不飽和モノマーを必須成分とすることが好ましい。スルホン酸基を含有する不飽和モノマーの中でも、２－（メタ）アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸を用いると重合性が高く、他のモノマーを使用した場合に比べて高い酸価で残存モノマーの少ないポリマーを得ることができ、得られる膜がプロトン伝導性の優れたものとなるため特に好ましい。

また、本発明において上記プロトン伝導性ポリマーは、架橋構造を有してメタノールおよび水に対して実質的に溶解しないポリマーであることが望ましい。ポリマーに架橋構造を導入する方法としては、加熱により重合する方法を用いることが適当である。具体的には、４０～２４０℃で０．１～３０時間程度加熱して重合反応を行う方法が挙げられる。重合に際して、ポリマー中の官能基と反応す

る基を分子内に2個以上有する架橋剤（反応開始剤）を用いてもよい。

該架橋剤としては、例えばN,N-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジビニルベンゼン、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、ジアリルオキシ酢酸塩等が挙げられる。これらの架橋剤は単独で使用することも、必要に応じて2種類以上を併用することも可能である。

上記共重合性架橋剤の使用量は、不飽和モノマーの総質量に対して0.01～40質量%が好ましく、更に好ましくは0.1～30質量%、特に好ましくは1～20質量%である。架橋剤量は少なすぎると未架橋のポリマーが溶出し易く、多すぎると架橋剤成分が相溶し難いため何れも好ましくない。

電解質膜のプロトン伝導性は、使用する第1のモノマー及び／又は後述する第3のモノマーの種類に依存しても変化する。よって、高いプロトン伝導性を持つモノマー材料を用いることが望ましい。また、電解質のプロトン伝導性は、細孔内を満たすポリマーの重合度にも依存する。

第3ポリマーを用いる場合、第3ポリマーは、第1ポリマーと同じであっても異なってもよい。即ち、第3ポリマーとなる第3のモノマーとして、上記で例示した第1ポリマーと後になる第1のモノマーから1種又は2種以上を選択したものをを用いることができる。好適な第3モノマーとしては、第3モノマーとして上述したものが挙げられ、且つこれに加えてビニルスルホン酸を挙げることができる。なお、第3モノマーとして1種選択した場合、第3ポリマーはホモポリマーであり、第3モノマーとして2種以上を選択した場合、第3ポリマーはコポリマーとすることができる。

第3ポリマーを用いる場合、第3ポリマーは、第1ポリマーと化学結合及び／又は物理結合しているのが好ましい。例えば、第3ポリマーが全て第1ポリマーと化学結合していてもよく、又は第3ポリマーが全て第1ポリマーと物理結合していてもよい。また、第3ポリマーの一部が第1ポリマーと化学結合しており、その他の第3ポリマーが第1ポリマーと物理結合していてもよい。なお、化学結

合として、第1ポリマーと第3ポリマーとの結合が挙げられる。この結合は、例えば第1ポリマーに反応性基を保持させておき、該反応性基と第3ポリマー及び／又は第3モノマーとが反応することなどにより、形成することができる。また、物理結合の状態として、例えば、第1及び第3ポリマー同士が絡み合う状態が挙げられる。

なお、第3ポリマーを用いることにより、メタノールの透過（クロスオーバー）を抑制しつつ、かつ細孔内に充填したポリマー全体が細孔内から溶出又は流出することなく、かつプロトン伝導性を高めることができる。特に、第1ポリマーと第4ポリマーとが化学結合及び／又は物理結合することにより、細孔内に充填したポリマー全体が細孔内から溶出又は流出することがない。また、第1ポリマーの重合度が低い場合であっても、第3ポリマー、特に重合度が高い第3ポリマーが存在することにより、得られる電解質膜のプロトン伝導性を高めることができる。

本発明の電解質膜は、燃料電池、特に直接型メタノール固体高分子燃料電池又は改質型メタノール固体高分子燃料電池を含むメタノール燃料電池に用いるのが好ましい。本発明の電解質膜は、直接型メタノール固体高分子燃料電池に用いるのが特に好ましい。

また、本発明は、好適な面として、次の態様を提供する。

1) 加熱により重合する工程後に、再度モノマーを充填し再び加熱により重合を行う工程を少なくとも1回以上繰り返す前記の方法。

2) 加熱により重合する工程と、以下の(X-1)工程～(X-4)工程のうちのいずれか1工程、又は任意の2工程の組合せ、又は任意の3工程の組合せ、又はすべての工程とを組合せて、前記多孔質膜の細孔に電解性物質を充填するか、及び／又は多孔質膜の細孔に電解性物質を充填した後、以下の(Y-1)工程及び／又は(Y-2)工程を用いる請求項1記載の方法：

(X-1) 多孔質膜を親水化し、その後該多孔質膜をモノマー又はその溶液に浸漬する工程；

(X-2) モノマー又はその溶液に界面活性物質を添加し浸漬液を得、該浸漬

液に多孔質膜を浸漬する工程；

(X-3) 多孔質膜をモノマー又はその溶液中に浸漬した状態で減圧操作を行う工程；及び

(X-4) 多孔質膜をモノマー又はその溶液中に浸漬した状態で超音波を照射する工程；並びに

(Y-1) 多孔質膜の両表面に電解性物質を吸収する多孔質基材を接触させる工程；及び

(Y-2) 多孔質膜の両表面に過剰に付着する電解性物質を平滑材料で除去する工程。

前記の方法において、(X-1)～(X-4)からなるX工程群、並びに(Y-1)及び(Y-2)からなるY工程群のうち、いずれか1つの工程を有する。また、本発明の方法は、任意の2以上の工程を有してもよい。

任意の2以上の工程は、X工程群のみから選択しても、Y工程群のみから選択しても、X工程群とY工程群とから選択してもよい。

X工程群から2以上の工程を選択する場合、その工程順は、数の小さい方から行うのがよい。即ち、(X-1)と(X-2)工程を行う場合、まず(X-1)工程を行い、その後(X-2)工程を行うのがよい。なお、(X-3)工程と(X-4)工程とは、同時に行うこともできる。

(Y-1)及び(Y-2)の双方の工程を行う場合、その順序はいずれが先であってもよい。なお、(Y-1)の多孔質基材がY-2の平滑材料である場合、(Y-1)及び(Y-2)の双方の工程を同時に行うことができる。

X工程群及びY工程群のうち、いずれか1つの工程を有する本発明の方法により、得られる電解質膜が、電解性物質の充填率向上および／又は機能性向上、電解質膜の形状保持性向上（例えば、カールの発生が少ない）という効果を奏することができる。

本発明における細孔に充填する電解性物質がプロトン伝導性ポリマーを構成するモノマーは、該モノマーを細孔内に充填した後に加熱重合する工程を有する。重合工程は、電解性物質であるモノマーの充填後であり、上述のY工程群の前であっても後であってもよい。好ましくは重合工程は、Y工程群の前であるのがよ

い。また、重合の際に用いるため、ラジカル重合開始剤を、電解性物質であるモノマーと共に、電解性物質として、又は電解性物質に加えて、該ラジカル重合開始剤を細孔内に充填する工程を有するのがよい。該ラジカル重合開始剤の充填工程は、電解性物質の充填工程と同時に行うのがよい。

多孔質膜、例えば高分子多孔質膜を親水化させる工程（X-1）は、好適には高分子多孔質膜を酸素雰囲気下に真空プラズマ放電処理することによって達成される。プラズマ放電処理において、アルゴンガス雰囲気下にプラズマ放電処理しても高分子多孔質膜の細孔内に活性点を生成するが、短時間（数秒間）内に消失し親水化は達成されないが、前記の方法による親水化効果は長時間経過後（例えば1～2週間後）でも効果は維持される。

前記の酸素雰囲気下における真空プラズマ放電処理は、対象となる多孔質膜の厚み、化学構造、多孔質構造によって最適条件を選択することができる、例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）とオキシジアニリン（ODA）の反応から合成される厚みが30 μm のポリイミドの多孔質膜の場合には、好適には空気存在下、0.01～0.5 Pa、0.05～10 W/ cm^2 で60～6000秒間の条件で行うことが好ましい。

なお、親水化工程（X-1）を他のX工程群と組み合わせて行う場合、親水化工程（X-1）を先に行うのが好ましい。

本発明において電解性物質を充填する方法として、例えば上述のモノマー又はその溶液、好適にはモノマー水溶液中に多孔質膜を浸漬する。なお、水溶液は親水性有機溶媒を含んでもよい。

この状態でモノマー水溶液に界面活性物質を添加するのが好ましい。界面活性物質を併用することで、通常、濡れ性の悪さのためモノマー水溶液が細孔内部に入り込まないケースであっても、細孔内部にまでモノマーの水溶液が充填され、該モノマーを重合することで所望の電解質膜、例えば電解質膜を得ることができる。このような界面活性剤として、例えば次のようなものがある。

アニオン性界面活性剤としては、混合脂肪酸ナトリウム石けん、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム石けん、ステアリン酸ナトリウム石けん、オレイン酸カリウム石けん、ヒマシ油カリウム石けんなどの脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、高級

アルコール硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンなどのアルキル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルナフタレンスルホン酸塩；ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどのアルキルスルホコハク酸塩；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムなどのアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩；アルキルリン酸カリウムなどのアルキルリン酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキル（又はアルキルアリル）硫酸エステル塩；特殊反応型アニオン界面活性剤；特殊カルボン酸型界面活性剤； β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などのナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどが挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ポリオキシエチレン誘導体；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンジステアレートなどのソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットなどのポリオキシエチレン

ソルビトール脂肪酸エステル；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、自己乳化型グリセロールモノステアレートなどのグリセリン脂肪酸エステル；ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエートなどのポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンアルキルアミン；ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；アルキルアルカノールアミドなどが挙げられる。

カチオン性界面活性剤および両面界面活性剤としては、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのアルキルベタイン；ラウリルジメチルアミノオキサイドなどのアミノオキサイドが挙げられる。

さらに、界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤がある。フッ素系界面活性剤を用いることにより少量でモノマー水溶液の濡れ性を改良することができるため不純物としての影響が少なく好ましい。本発明において使用されるフッ素系界面活性剤としては、種々のものがあるが、例えば一般の界面活性剤における疎水性基の水素をフッ素に置換えてパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基などのフルオロカーボン骨格としたものであり、界面活性が格段に強くなっているものである。フッ素系界面活性剤の親水基を変えると、アニオン型、ノニオン型、カチオン型及び両性型の4種類が得られる。代表的なフッ素系界面活性剤としては、次のものがある。

フルオロアルキル（C2 ～ C10）カルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホンイルグルタミン酸ジナトリウム、3-〔フルオロアルキル（C6 ～ C11）オキシ〕-1-アルキル（C3 ～ C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔 ω -フルオロアルカノイル（C6 ～ C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-〔3-（パーフルオロオクタンスルホンアミド）プロピル〕-N,

N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、フルオロアルキル (C11~C20) カルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7 ~C13)、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル (C4 ~C12) スルホン酸塩 (Li、K、Na)、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6 ~C10) アルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6 ~C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩 (K)、リン酸ビス (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキル (C6 ~C16) エチルリン酸エステル、パーフルオロアルケニル第四級アンモニウム塩、パーフルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテル、パーフルオロアルケニルスルホン酸ナトリウム塩。

また、界面活性剤として、シリコーン系界面活性剤がある。シリコーン系界面活性剤を用いることにより少量でモノマー水溶液の濡れ性を改良することができる。本発明において使用されるシリコーン系界面活性剤としては、種々のものがあるが、シリコーンをポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどで親水変成したもの等が挙げられる。

これらの界面活性剤の使用量は、共に存在する電解性物質、用いる多孔性膜、所望の電解質膜の特性に依存する。例えば、用いる電解性物質が不飽和モノマーである場合、不飽和モノマーの総重量に対して0.001~5質量%が好ましく、更に好ましくは0.01~5質量%、特に好ましくは0.01~1質量%である。少なすぎると多孔性基材へのモノマーの充填ができず、多すぎても効果は変わらず無駄であるばかりか種類によってはイオン性不純物となって膜中に残存するため、得られる電解質膜、例えば燃料電池用電解質などの性能を低下させるため何れも好ましくない。

本発明におけるモノマー水溶液の濃度は、モノマーおよび界面活性剤、所望により添加される重合開始剤、その他添加剤等が溶解していればよく特に制限はないが、重合反応進行の観点から5質量%以上が好ましく、さらに好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上である。

本発明の方法において、多孔質膜を電解性物質又はその溶液に浸漬した状態で、

減圧操作、好適には $10^4 \sim 10^{-5}$ Pa の減圧状態を $10 \sim 300000$ 秒間保持する減圧操作を行い、多孔質膜の細孔内に電解性物質、例えば上述のモノマーを充填させるのがよい。さらに、必要であれば反応開始剤の存在下に紫外線照射及び／又は加熱してモノマーを高分子量化した後真空乾燥する工程（必要であればいずれかの工程を繰り返す）によって、電解質膜を得るのがよい。

本発明の方法において、多孔質膜を電解性物質又はその溶液に浸漬した状態で、超音波を照射するのが好ましい。超音波を照射することで、より短時間で細孔内部に電解性物質の溶液、例えばモノマー水溶液を充填させることができる。また、超音波照射により電解性物質の溶液、例えばモノマー水溶液が脱気され、水溶液中の溶存酸素による重合阻害が低減される。また、重合時の気泡発生やモノマー充填が不十分なときに膜内に発生するピンホールを防止することによって得られる電解質膜、例えば電解質膜の性能低下を抑えることができる。

本発明において電解性物質を多孔質膜の細孔内に充填する方法として、例えば電解性物質として上述のモノマー又はその溶液、好適にはモノマー水溶液を用い、該溶液中に多孔質膜を浸漬するのがよい。

モノマーの溶液は、モノマー；ラジカル反応開始剤；エタノール、メタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒、特に親水性有機溶媒；及び水を含み、好適にはモノマー濃度が $1 \sim 75$ 質量%、水の割合が $99 \sim 25$ 質量%の混合液が挙げられる。

多孔質膜の細孔内に充填されたモノマーを、その後、加熱重合して細孔内に所望のポリマー、例えばプロトン伝導性のポリマーを生成するのがよい。

本発明において、細孔内部にてモノマーを加熱重合させる方法として、公知の水溶液ラジカル重合法の技術を使用することができる。具体例として、熱開始重合が挙げられる。

熱開始重合のラジカル重合開始剤として、次のようなものが挙げられる。2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩などのアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの過酸化

物。または、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、アゾビスシアノ吉草酸などのアゾ系ラジカル重合開始剤がある。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

なお、上述したように、本発明のある面において、多孔質膜に充填した電解性物質であるモノマーから生成したプロトン伝導性ポリマーは、多孔質膜の界面と化学的結合を有していることが好ましい。化学的結合を形成するための手段として、上述したように、モノマー充填工程の前に多孔質膜に電子線、紫外線、プラズマなどを照射して多孔質膜表面にラジカルを発生させる方法、後述の水素引き抜き型のラジカル重合開始剤を用いる方法などがある。工程が簡便である点から水素引き抜き型のラジカル重合開始剤を用いるのが好ましい。

本発明の方法において、多孔質膜の細孔に電解性物質を充填した後に、多孔質膜の両表面に電解性物質を吸収する多孔質基材を接触させる工程Y-1を有するのがよい。この多孔質基材として、葉包紙、不織布、濾紙、和紙などが挙げられる。

本発明において、多孔質膜、例えば高分子多孔質膜の細孔内に電解性物質を充填した後に、平滑な材料、例えばガラス、非腐蝕性金属（例えばステンレス金属）、プラスチック製板、へらで高分子多孔質膜の両表面に過剰に付着する電解性物質を除去する工程Y-2を有するのがよい。

該Y-2工程は、上記Y-1工程の代りに、又はY-1工程と共にY-1工程の前後に行うのがよい。

本発明の電解質膜の製造方法によって、例えばポリイミド多孔質フィルムが基材として用い且つ該基材がプロトン伝導性機能を有する物質を保持し、再現性よく且つ均質で平面性の良好な機能性材料が得ることができる。

本発明の製造方法によって得られる電解質膜は、上記の性能を有するので、電解質膜又は燃料電池として好適である。特に電解質膜は、燃料電池、特に直接メタノール型固体高分子燃料電池に用いるのが特に好ましい。なお、直接メタノール型燃料電池は、カソード極、アノード極、及び該両極に挟まれた電解質から構成され、該電解質として本発明の電解質膜は用いることができる。

本発明の製造方法によって得られる電解質膜は、燃料電池用電解質膜に好適に

適用できる。

本発明の燃料電池用電解質膜は、25℃で湿度100%の条件でプロトン伝導度が 0.001 S/cm 以上 10.0 S/cm 以下、好適には 0.01 S/cm 以上 10.0 S/cm 以下であり、25℃でのメタノールの透過係数の逆数が $0.01\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以上 $10.0\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以下、好適には $0.01\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ m}^2\text{ h/kg}\mu\text{m}$ 以下であり、さらに25℃における乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が1%以下である。

前記のプロトン伝導度、メタノールの透過係数の逆数および乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が前記範囲外であると、燃料電池用電解質膜として好ましくなく、また前記の製造方法によって製造することが困難である。

特に、燃料電池の電解質膜の面積変化率は、その値が大きいと膜と電極との界面に損傷を及ぼす要因であるため、電池のオン・オフによる性能安定性、耐久性などの面で電池性能を大きく左右するもので、前記の範囲内であることが好ましい。

この発明の電解質膜は、上述のように、燃料電池用として好適である。特に電解質膜は、燃料電池、特に直接メタノール型固体高分子燃料電池に用いるのが特に好ましい。なお、燃料電池は、触媒層からなるカソード極およびアノード極、及び該両極に挟まれた電解質膜を構成要素とする。電解質膜－電極接合体は、前記の固体高分子電解質膜が含水してプロトン導電体となる。

なお、メタノール燃料電池の場合も上記と同様の構成を有する。メタノール燃料電池は、改質器をアノード電極側に有し、改質型メタノール燃料電池としてもよい。

カソード極は、従来より公知の構成とすることができ、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支持する支持体層を有してなることができる。

また、アノード電極も、従来より公知の構成とすることができ、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支持する支持体層を有してなることができる。

この発明の電解質膜を構成要素とする電解質膜－電極接合体は、前記の電解質膜の両面に貴金属を含む触媒層を形成して得られる。

前記の貴金属としては、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムおよびイリ

ジウムよりなる群から選ばれる 1 種、及びこれらの物質の合金、各々の組合せ又は他の遷移金属との組合せのいずれかが挙げられる。

前記貴金属粒子がカーボンブラック等の炭素微粒子に担持されたものが触媒として使用される。

前記の貴金属微粒子が担持され炭素微粒子は、貴金属を 10 質量%～60 質量%を含むものが好適である。

電極触媒を導電性材料に担持する方法として、電極触媒成分の金属の酸化物、複合酸化物などのコロイド粒子を含む水溶液や、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の塩を含む水溶液に導電性材料を浸漬して、これらの金属成分を導電性材料に担持させる方法が挙げられる。担持後は、必要に応じて、水素、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、ギ酸塩、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を用いて還元処理を行ってもよい。また、導電性材料の親水性官能基がスルホン酸基などの酸性基である場合には、上記の金属塩の水溶液に導電性材料を浸漬して、イオン交換により導電性材料に金属成分を取り込んだ後、上記の還元剤を用いて還元処理を行ってもよい。

また、貴金属微粒子が担持された炭素微粒子とともに高分子電解質および／またはオリゴマー電解質（イオノマー）を併用することが好ましい。

また、電解質膜－電極接合体は、前記の貴金属微粒子が担持され炭素微粒子および場合により高分子電解質あるいはオリゴマー電解質（イオノマー）を溶媒に均一分散させた触媒層形成用ペーストを使用して、電解質膜の両面全面あるいは所定形状に触媒層を形成する方法によって得られる。

前記の高分子電解質あるいはオリゴマー電解質としては、イオン伝導度をもつ任意のポリマー又はオリゴマー、又は酸又は塩基と反応してイオン伝導度をもつポリマー又はオリゴマーを生ずる任意のポリマー又はオリゴマーを挙げることができる。

適当な高分子電解質あるいはオリゴマー電解質としては、プロトン又は塩の形態でスルホン酸基等のペンダントイオン交換基を持つフルオロポリマー、例えばスルホン酸フルオロポリマー例えばナフィオン（デュポン社登録商標）、スルホン酸フルオロオリゴマーやスルホン化ポリイミド、スルホン化オリゴマー等が挙

げられる。

前記の高分子電解質あるいはオリゴマー電解質は100℃以下の温度で実質的に水に不溶性であることが必要である。

前記の触媒層形成用ペーストとしては前記の触媒粒子と液状高分子電解質とを混合して触媒粒子表面を高分子電解質で被覆し、さらにフッ素樹脂を混合したものが好適である。

前記の触媒組成物インクの製造に使用される適当な溶媒としては、炭素数1～6のアルコール、グリセリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチルカーボネート、エチレンカルバメート、プロピレンカルバメート、ブチレンカルバメート、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン及びスルホラン等の極性溶媒が挙げられる。有機溶媒は単独で使用してもよくまた水との混合液として使用してもよい。

前記のようにして得られる触媒層形成用ペーストを高分子電解質膜の片面側に、好適にはスクリーン印刷、ロールコーター、コンマコーターなどを用いて1回以上、好適には1～5回程度塗布し、次いで他面側に、同様にして塗布し、乾燥することによって、あるいは前記触媒層形成用ペーストから形成される触媒シート（フィルム）を加熱圧着して、高分子電解質膜の両面に触媒層を形成することによって電解質膜－電極接合体を得ることができる。

この発明の燃料電池用電解質膜は、簡単な操作で多孔質膜の細孔内に電解質が充填され寸法精度が高く水やメタノールによって実質的に膨潤せず、高性能燃料電池の構造体として好適なものである。

電解質膜－電極接合体は、寸法精度が高く水やメタノールによって実質的に膨潤せず、高性能燃料電池の構造体として好適なものである。

燃料電池は、前記の電解質膜－電極接合体を構成要素することによって得られる。

実施例

以下、本発明を実施例および比較例により更に詳しく説明するが、本発明の範

囲がこれらの例により限定されるものではない。また、実施例及び比較例中の％は特に断りの無い限り質量％を、また部は質量部を意味するものとする。

実施例 I :

(基材の調製例 I - 1)

テトラカルボン酸成分として s-BPDA を、ジアミン成分として DADE を用い、s-BPDA に対する DADE のモル比が 0.998 で且つ該モノマー成分の合計重量が 9.8 重量％になるように NMP に溶解し、40℃、15 時間重合を行ってポリイミド前駆体を得た。ポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は 1000 ポイズであった。

得られたポリイミド前駆体溶液を、鏡面研磨した SUS 板上に厚みが約 150 μm になるように流延し、溶媒置換速度調整材として透気度 550 秒/100 cc のポリオレフィン製微多孔膜（宇部興産（株）製；UP-3025）でシワの生じないように表面を覆った。該積層物をメタノール中に 7 分間浸漬し、溶媒置換速度調整材を介して溶媒置換を行うことでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。

析出したポリイミド前駆体多孔質フィルムを水中に 15 分間浸漬した後、鏡面研磨した SUS 板及び溶媒置換速度調整材から剥離し、ピンテンターに固定した状態で、大気中にて 320℃、15 分間熱処理を行った。このようにして、ポリイミド多孔質フィルム A-1 を得た。このポリイミド多孔質フィルム A-1 のイミド化率は 80％であった。また、ポリイミド多孔質フィルム A-1 は、両表面に物理的な孔を有し、フィルム断面方向に貫通孔を有していた。さらに、ポリイミド多孔質フィルム A-1 は、内部の細孔構造は、ポリイミドと空間とが 3 次元網目構造を有していた。

ポリイミド多孔質フィルム A-1 は、以下の測定法に測定した結果、平均細孔径：0.3 μm ；空孔率：45％；厚さ：33 μm ；耐熱温度：280℃；及び熱収縮率：0.34％であった。

<平均細孔径>

水銀圧入式細孔径分布測定装置（ユアサアイオニクス（株）製 Autoscan-60+500 Porosimeter）を用いて測定した。試料 0.1 g～0.3 g を、250℃、

60分間乾燥し、ガス吸着測定した試料を上記で測定した。なお、以下に測定条件を示す。即ち、サンプルセル：スモールセル（ $10\phi \times 3\text{ cm}$ ）；測定レンジ：全域；測定範囲：細孔直径 $400\mu\text{ m} \sim 3.4\text{ nm}$ （圧力範囲： $0.1 \sim 60,000\text{ PSIA}$ ）；計算範囲：細孔直径 $400\mu\text{ m} \sim 3.4\text{ nm}$ ；水銀接触角： 140° ；水銀表面張力： 480 dyn/cm ；測定セル容積： 0.5 cm^3 ；測定回数：1回；であった。

<空孔率>

所定の大きさに切取った多孔質フィルムA-1の膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次の式Xによって求めた。式X中、Sは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は 1.34 とした。

$$\text{空孔率} = S \times d \times D / w \times 100 \quad \text{式X。}$$

<厚さ>

多孔質フィルムの厚さは、接触式測定法により測定した。

<耐熱温度>

上述したように、耐熱温度とは、例えばDSCで評価したガラス転移温度（ T_g ）のことをいい、測定器（セイコーインスツルメント社製、SSC5200 TGA320）により、窒素下、昇温条件： $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で示差熱を測定した。

<熱収縮率>

所定の長さに目盛りを記した試料を、無拘束状態で 105°C に設定したオーブン中で8時間静置し、取出した後の寸法を測定した。熱収縮率は次の式Yに従う。式Y中、L1はオーブンから取出した後のフィルム寸法を意味し、L0は初期のフィルム寸法を意味する。

$$\text{熱収縮率} = L1 / L0 \times 100 \quad \text{式Y。}$$

（実施例I-1）

上記で得られたポリイミド多孔質フィルムA-1を多孔性基材として用いて、電解質膜を形成した。充填する第1ポリマーとして、次に述べるAAVS系を用いて、膜B-1を得た。

<AAVS系>

アクリル酸79mol%、ビニルスルホン酸ナトリウム20mol%、及び架橋剤であるジビニルベンゼン1mol%が70wt%となるような水溶液を調製し、アクリル酸及びビニルスルホン酸の合計量100mol%に対して、水溶性アゾ系開始剤：2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド(以下、「V-50」と略記する)1mol%を添加した液を用意した。この液に基材A-1を浸漬し、6分間可視光を照射した後、50℃のオーブン中で18時間加熱した。

その後、膜の表面の余分なポリマーを除去し、大過剰の1N塩酸を用いてイオン交換した後、蒸留水で十分に洗浄し、さらに50℃のオーブン中で乾燥させて膜B-1を得た。乾燥後に膜B-1の質量を測定し、重合前の質量と比較して重合量を計算した。重合量は0.1~1.5mg/cm²であった。なお、重合後の膜厚は約35μmであった。

得られた膜B-1について、1) 後述の<面積変化率>Bの測定、2) メタノール透過性能評価、3) プロトン伝導率測定、を行った。各々の測定方法又は評価方法を以下に示す。また、得られた結果を図1及び図2に示す。図1は、面積変化率測定の結果とプロトン伝導率測定の結果とをグラフ化したものであり、図2は、メタノール透過性能評価の結果とプロトン伝導率測定の結果とをグラフ化したものである。

<面積変化率>

作成した電解質膜については、以下によって面積変化率を測定した。

電解質ポリマー充填の前後、及びポリマーの膨潤・収縮に伴うフィリング膜の膜面積変化率を測定するために、先ず乾燥したポリイミド多孔質膜のx方向、y方向の長さを定規により測定した(条件1)。次に、測定後の膜を用い電解質を充填、重合を行い、膜の洗浄・イオン交換処理を行った上で膜を25℃の水中に浸漬し、一昼夜保持した後の水中での完全膨潤状態での電解質膜のx・y方向の長さを測定した(条件2)。その後、50℃の乾燥機中で十分乾燥を行った後、同様に長さを測定した(条件3)。

以上の測定結果を用いて面積をx×yで求め、以下により面積の変化率を算出

した。

電解質膜充填前後の面積変化率：A（％）

$$A = [\text{面積（条件1）} - \text{面積（条件3）}] \times 100 / \text{面積（条件1）}$$

電解質膜の乾燥時と湿潤時の面積変化率：B（％）

$$B = [\text{面積（条件2）} - \text{面積（条件3）}] \times 100 / \text{面積（条件3）}$$

<メタノール透過性>

拡散セルにより透過試験（液／液系）を行い、メタノールの透過性を評価した。まず、イオン交換水中に測定する膜を浸漬し膨潤させた後にセルをセットする。MeOH透過側と供給側にそれぞれイオン交換水を入れ、1時間ほど恒温槽中で安定させる。次に、供給側にメタノールを加え10重量%のメタノール水溶液とすることで試験を開始する。所定時間ごとに透過側の溶液をサンプリングしガスクロマトグラフ分析によりメタノールの濃度を求めることで濃度変化を追跡し、メタノールの透過流速、透過係数、拡散係数を算出した。測定は25℃で行って、メタノール透過性を評価した。

<プロトン伝導性>

室温（25℃）、100%湿潤状態の充填膜（フィリング膜）の表裏に電極を接触させ、耐熱性樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）板により挟み合わせることで膜を固定しプロトン伝導度を測定した。

測定に供する膜を1規定の塩酸水溶液中で5分間超音波洗浄し、次にイオン交換水中で3回、各々5分間超音波洗浄を行い、その後イオン交換水中で静置した。水中で膨潤させた膜を耐熱性樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）板上に取り出し、白金板電極を膜の表と裏に接触させ、その外側から耐熱性樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）板で挟み4本のネジで固定した。インピーダンスアナライザ（ヒューレットパッカード社製、インピーダンスアナライザーHP4194A）により交流インピーダンスを測定し、コールコールプロットから抵抗値を読み取り、プロトン伝導率を算出した。

（実施例I-2）

実施例I-1のAAVS系の代わりに、次に述べるATBS系を用いて、膜B

－2を得た。

<ATBS系>

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（以下、「ATBS」と略記する）99mol%と架橋剤：メチレンビスアクリルアミド1mol%との混合モノマーを水で50wt%まで希釈した水溶液を調製し、ATBS及びメチレンビスアクリルアミドの合計量100mol%に対して、水溶性アゾ系開始剤V-50 1mol%を添加した液を用意した。この液に基材A-1を浸漬し、6分間可視光を照射した後、50℃のオープン中で18時間加熱した。

その後、膜の表面の余分なポリマーを除去し、大過剰の1N塩酸を用いてイオン交換した後、蒸留水で十分に洗浄し、さらに50℃のオープン中で乾燥させて膜B-2を得た。乾燥後に膜B-1の質量を測定し、重合前の質量と比較して重合量を計算した。重合量は0.1～1.5mg/cm²であった。なお、重合後の膜厚は約35μmであった。

膜B-3も実施例I-1と同様に、1) <面積変化率>Bの測定、2) メタノール透過性能評価、3) プロトン伝導率測定、を行った。得られた結果を図1及び図2に示す。

(比較例I-1)

実施例I-1の基材A-1の代わりに、多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜（膜厚70μm、細孔径：100nm）を用いた以外は、実施例I-1と同様に調製を行い、膜B-C1を得た。

(比較例I-2)

実施例I-1の基材A-1の代わりに、多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜（膜厚70μm、細孔径：50nm）を用いた以外は、実施例I-1と同様に調製を行い、膜B-C2を得た。

(比較例I-3)

実施例I-1で得られた膜B-1の代わりに、Nafion117を用いた

(膜B-C3)。

膜B-C1～B-C3についても、膜B-1及びB-2と同様に、1) <面積変化率>Bの測定、2) メタノール透過性能評価、3) プロトン伝導率測定、を行った。得られた結果を図1及び図2に示す。

図1からわかるように、本発明の基材A-1を用いた膜B-1及びB-2は、面積変化率が少なく、横軸とほぼ同じ位置に点在することがわかる。したがって、本発明の基材A-1を用いた膜B-1及びB-2は、本発明の基材を用いていない膜B-C1～B-C3よりも面積変化率が少ないことがわかる。

また、図2からわかるように、本発明の基材A-1を用いた膜B-1及びB-2は、プロトン伝導率が高く、且つメタノール透過性が少ないため、電解質膜に求められる特性を有することがわかる。

実施例II：

得られた電解質膜のメタノール透過性、プロトン伝導性および面積変化率は、実施例Iの記載と同様に、以下のように評価した。

参考例II-1

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とオキシジアニリンとをモル比が0.998でかつ該モノマー成分の合計重量が9.0重量%となるポリイミド前駆体NMP溶液を、鏡面研磨したSUS板上に流延し、溶媒置換速度調整材としてポリオレフィン製微多孔膜(宇部興産社製：UP-3025)で表面を覆い、該積層物をメタノール中に、続けて水中に浸漬した後、大気中で320℃で熱処理を行い、次の特性を持つポリイミド多孔質フィルムを得た。
膜厚：15 μm 、空孔率：33%、平均細孔径：0.15 μm 、透気度：130 秒/100ml。

比較例II-1

プロトン伝導性高分子のモノマーであるアクリルアミドメチルプロピルスルホ

ン酸 (ATBS) とメチレンー b i s - アクリルアミド及び反応開始剤である V-50 (商品名: 東亜合成社製) を好適に水中に溶解して作製したモノマー水溶液に、アセトンに一度浸漬しその後一次水に浸すことで水との親水性を一次的に高めた参考例 I I - 1 で得たポリイミド多孔質膜を浸漬した。十分時間を置いた後に多孔質膜を取り出しガラス板ではさみ、紫外線を照射することで膜内に充填したモノマーを重合し電解質膜を得た。作成した電解質膜を流水で約 3 分間洗浄し、膜の両表面に付着する過剰なポリマーを取り除き膜を平滑化した。さらに、一次水中で超音波洗浄を施した。

同じ操作を 5 回繰り返して、評価した。その平均値を以下に示す。

メタノール透過係数の逆数: $0.03 \text{ m}^2 \text{ h} / \text{kg} \mu \text{m}$

プロトン伝導性: $1.4 \times 10^{-2} \text{ S} / \text{cm}$

面積変化率 A: 0 %

面積変化率 B: 0 %

膜厚み: $15 \mu \text{m}$ (乾燥時)、 $16 \mu \text{m}$ (膨潤時)

ただし、上記の工程により電解質膜を作成したが、目視で容易に確認できる電解質膜の充填斑が生じていた。充填された電解質の量は重量比で 14 ~ 31 % とばらつきがあった。

実施例 I I - 1

紫外線を照射する代わりに、 50°C の乾燥機内に 12 時間静置して加熱重合した他は比較例 I I - 1 と同様に実施して、ハイブリッド電解質膜を得た。

同じ操作を 3 回繰り返して、評価した。その平均値を以下に示す。

メタノール透過係数の逆数: $0.44 \text{ m}^2 \text{ h} / \text{kg} \mu \text{m}$

プロトン伝導性: $2.0 \times 10^{-2} \text{ S} / \text{cm}$

面積変化率 A: 0 %

面積変化率 B: 0 %

膜厚み: $15 \mu \text{m}$ (乾燥時)、 $16 \mu \text{m}$ (膨潤時)

目視で明らかに充填材料の充填斑が改善されていた。充填された電解質の量も 10 回同様の操作を行ったが、20 ~ 25 % とばらつきが非常に少なくなった。

実施例 I I - 2

実施例 I I - 1 と同様の操作を行った後に、以下に示すように更に濃度が 30 ~ 50 重量% のモノマー溶液に浸漬し熱重合を行う操作を繰り返し行って、ハイブリッド電解質膜を得た。その結果、充填材料の充填斑を生じることなく、電解質の充填率を制御することができた。

- 1 回目：モノマー濃度 50 重量%、電解質充填率：25.5 重量%
- 2 回目：モノマー濃度 50 重量%、電解質充填率：41.5 重量%
- 3 回目：モノマー濃度 30 重量%、電解質充填率：43.1 重量%
- 4 回目：モノマー濃度 40 重量%、電解質充填率：47.0 重量%
- 5 回目：モノマー濃度 40 重量%、電解質充填率：47.4 重量%

1 回目の終了後、メタノール透過性およびプロトン伝導性を評価したところ、実施例 I I - 1 と同等であった。

また、面積変化率 A および面積変化率 B はいずれも 0 %、膜厚みは 15 μm (乾燥時)、16 μm (膨潤時) であった。

実施例 I I - 3

実施例 I I - 1 と同様の操作を行った後に、以下に示すように更に濃度が 30 ~ 50 重量% のモノマー溶液に浸漬し熱重合を行う操作を繰り返し行って、ハイブリッド電解質膜を得た。その結果、充填材料の充填斑を生じることなく、電解質の充填率を制御することができた。

- 1 回目：モノマー濃度 50 重量%、電解質充填率：25.9 重量%
- 2 回目：モノマー濃度 50 重量%、電解質充填率：46.2 重量%
- 3 回目：モノマー濃度 30 重量%、電解質充填率：45.8 重量%

1 回目の終了後、メタノール透過性およびプロトン伝導性を評価したところ、実施例 I I - 1 と同等であった。

また、面積変化率 A および面積変化率 B は、3 回目終了時においていずれも 0 %、膜厚みは 15 μm (乾燥時)、16 μm (膨潤時) であった。

実施例 I I - 4

実施例 I I - 1 と同様の操作を行った後に、以下に示すように更に濃度が 30 ~ 50 重量% のモノマー溶液に浸漬し熱重合を行う操作を繰り返して、ハイブリッド電解質膜を得た。その結果、充填材料の充填斑を生じることなく、電解質の充填率を制御することができた。

1 回目：モノマー濃度 50 重量%、電解質充填率：26.0 重量%

2 回目：モノマー濃度 30 重量%、電解質充填率：30.4 重量%

3 回目：モノマー濃度 40 重量%、電解質充填率：34.3 重量%

1 回目の終了後、メタノール透過性およびプロトン伝導性を評価したところ、実施例 I I - 1 と同等であった。

また、面積変化率 A および面積変化率 B は、3 回目終了時においていずれも 0 %、膜厚みは 15 μm (乾燥時)、16 μm (膨潤時) であった。

実施例 I I - 5

実施例 I I - 1 で得られたハイブリッド電解質膜を用いて燃料電池を作製し、燃料電池として発電を行った。

1) 電解質膜-電極接合体 (MEA) の作製

メノウ乳鉢ですりつぶしたカーボンブラック (XC-72) 0.37 g にイソプロパノール 4.0 g を加え、攪拌と超音波により十分分散させた。その後、市販のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 分散液を 0.14 g 加え、約 1 分間の攪拌を行い拡散層用のペーストを得た。

この拡散層用のペーストをスクリーン印刷法により、カーボンペーパー (東レ社製) 上に 3 回にわけて塗布し、自然乾燥させた後、350℃で 2 時間焼成して拡散層付きカーボンペーパーを得た。

46.1 質量%の白金が担持されたカーボンブラック (田中貴金属社製、TEC10E50E) と同量のイオン交換水を混合し、その後市販の 5 % ナフィオン溶液を加え、攪拌・超音波を 10 分間繰り返した。その後、適量の PTFE 分散液を加え攪拌して触媒層形成用のペーストを得た。スクリーン印刷法により、前記の拡散層付きカーボンペーパー上にペーストを 3 回にわけて塗布し、自然乾燥することにより、ガス拡散電極を得た。

上記の拡散電極と実施例 I I - 1 で得られた電解質膜とをホットプレスを用いて 130°C 、 2MPa 、1 分間接合してMEAを得た。電極に担持したPt量は、アノードで $0.22\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ 、カソードで $0.23\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ であった。

2) 燃料電池発電

作製したMEAをエレクトロケム社（米国）製の電極面積 5cm^2 の燃料電池に組み込んだ。

次いで、発電条件として、セル温度 60°C 、アノード温度 58°C 、カソード温度 40°C とし、燃料ガスには水素および酸素を用いて発電した。

その結果、電流密度－セル電圧の関係（I－V 曲線）を示す図 3 から明らかに、 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度が得られることが分かった。

実施例 I I - 6

実施例 I I - 1 で得られたハイブリッド電解質膜を用いて直接型メタノール燃料電池を作製し、燃料電池として発電を行った。

1) 電解質膜－電極接合体（MEA）の作製

メノウ乳鉢ですりつぶしたカーボンブラック（XC-72） 0.37g にイソプロパノール 4.0g を加え、攪拌と超音波により十分分散させた。その後、市販のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）分散液を 0.14g 加え、約 1 分間の攪拌を行い拡散層用のペーストを得た。

この拡散層用のペーストをスクリーン印刷法により、カーボンペーパー（東レ社製）上に 3 回にわけて塗布し、自然乾燥させた後、 350°C で 2 時間焼成して拡散層付きカーボンペーパーを得た。

46.1 質量%の白金が担持されたカーボンブラック（田中貴金属社製、TEC10E50E）と同量のイオン交換水を混合し、その後市販の 5% ナフィオン溶液を加え、攪拌・超音波を 10 分間繰り返した。その後、適量の PTFE 分散液を加え攪拌して触媒層形成用のペーストを得た。スクリーン印刷法により、前記の拡散層付きカーボンペーパー上にペーストを 3 回にわけて塗布し自然乾燥する操作を 3 回繰り返すことにより、酸素極に用いるガス拡散電極を得た。

32.7 質量%の白金および 16.9 質量%のルテニウムが担持されたカーボンブラック（田中貴金属社製、TEC66E50）と同量のイオン交換水を混合

し、その後市販の5%ナフィオン溶液を加え、攪拌・超音波を10分間繰り返した。その後、適量のPTFE分散液を加え攪拌して触媒層形成用のペーストを得た。スクリーン印刷法により、前記の拡散層付きカーボンペーパー上にペーストを3回にわけて塗布し自然乾燥する操作を4回繰り返すことにより、メタノール極に用いるガス拡散電極を得た。

上記のガス拡散電極と実施例II-1で得られた電解質膜とをホットプレスを用いて130℃、2MPa、1分間接合してMEAを得た。電極に担持した触媒量は、アノードで1.6mg/cm²、カソードで1.03mg/cm²であった。

2) 燃料電池発電

作製したMEAをエレクトロケム社（米国）製の電極面積5cm²の燃料電池に組み込んだ。

次いで、発電条件として、セル温度50℃で、アノードには3モル/Lメタノール水溶液を10mL/分の流速で、カソードには乾燥酸素を1L/分の流速で流して発電した。

その結果、電流密度-セル電圧の関係（I-V曲線）を示す図4、および電流密度-出力密度の関係（I-W曲線）を示す図5から明らかなように、90mW/cm²以上の出力密度が得られることが分かった。

請 求 の 範 囲

1. 多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる、上記電解質膜。
2. 前記多孔性基材が、芳香族ポリイミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなる請求項1記載の電解質膜。
3. 前記多孔性基材が、芳香族ポリアミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなる請求項1記載の電解質膜。
4. 前記多孔性基材が、平均細孔径：0.01～1 μm 、空孔率：20～80%、厚さ5～300 μm である請求項1～3のいずれか1項記載の電解質膜。
5. 前記多孔性基材が、耐熱温度が200℃以上であり、且つ105℃で8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が±1%以下である請求項1～4のいずれか1項記載の電解質膜。
6. 前記多孔性基材が、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し、且つ膜の両表面で多孔質構造を有する請求項1～5のいずれか1項記載の電解質膜。
7. 前記第1ポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーである請求項1～6のいずれか1項記載の電解質膜。
8. 前記基材の細孔に、プロトン伝導性を有する第3ポリマーをさらに充填してなる請求項1～7のいずれか1項記載の電解質膜。
9. 多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類およびポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなり、25℃における乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が約1%以下であることを特徴とする電解質膜。
10. 前記電解質膜は、25℃で湿度100%の条件でプロトン伝導度が0.001 S/cm以上10.0 S/cm以下である請求項9記載の電解質膜。
11. 請求項1～10のいずれか1項記載の電解質膜を有する燃料電池。

12. 請求項1～10のいずれか1項記載の電解質膜を有する固体高分子型燃料電池。

13. 請求項1～10のいずれか1項記載の電解質膜を有する直接型メタノール固体高分子型燃料電池。

14. ポリイミド多孔質膜に電解性物質を充填した電解質膜の製造方法であつて、電解性物質がプロトン伝導性を有するポリマーを構成するモノマーであり、多孔質膜の細孔に該モノマーを充填した後、モノマーを加熱により重合する工程を有する方法。

15. 加熱により重合する工程後に、再度モノマーを充填し再び加熱により重合を行う工程を少なくとも1回以上繰り返すことにより、充填材料の充填率を制御することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. 加熱により重合する工程と、以下の(X-1)工程～(X-4)工程のうちのいずれか1工程、又は任意の2工程の組合せ、又は任意の3工程の組合せ、又はすべての工程とを組合せて、前記多孔質膜の細孔に電解性物質を充填するか、及び／又は前記多孔質膜の細孔に電解性物質を充填した後、以下の(Y-1)工程及び／又は(Y-2)工程を用いる請求項14記載の方法：

(X-1) 多孔質膜を親水化し、その後該多孔質膜をモノマー又はその溶液に浸漬する工程；

(X-2) モノマー又はその溶液に界面活性物質を添加し浸漬液を得、該浸漬液に多孔質膜を浸漬する工程；

(X-3) 多孔質膜をモノマー又はその溶液中に浸漬した状態で減圧操作を行う工程；及び

(X-4) 多孔質膜をモノマー又はその溶液中に浸漬した状態で超音波を照射する工程；並びに

(Y-1) 多孔質膜の両表面に電解性物質を吸収する多孔質基材を接触させる工程；及び

(Y-2) 多孔質膜の両表面に過剰に付着する電解性物質を平滑材料で除去する工程。

17. ポリイミド多孔質膜に電解性物質を充填した電解質膜の製造方法であつ

て、電解性物質がプロトン伝導性を有するポリマーを構成するモノマーであり、該モノマー又はその溶液に界面活性物質を添加して浸漬液を調製する工程；及び、モノマーを加熱により重合する工程；を有する電解質膜の製造方法。

18. 前記多孔質膜が、メタノール及び水に対して実質的に膨潤しない材料である請求項14～17のいずれか1項記載の方法。

19. 前記界面活性物質添加工程において、さらにラジカル重合開始剤を含有させる請求項14～18のいずれか1項記載の方法。

20. 細孔に充填した電解性物質が、プロトン伝導性を有するものであり、加熱による重合工程により架橋構造を有する請求項14～19のいずれか1項記載の方法。

21. 細孔に充填した電解性物質が、プロトン伝導性を有するものであり、加熱による重合工程によりポリイミド多孔質膜の界面と化学的に結合している請求項14～20のいずれか1項記載の方法。

22. 前記電解質膜が、その細孔にプロトン伝導性ポリマーが充填された電解質膜である請求項14～21のいずれか1項記載の方法。

23. ポリイミドが、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分としてオキシジアニリンを各々含有するポリイミドである請求項14～22のいずれか1項記載の方法。

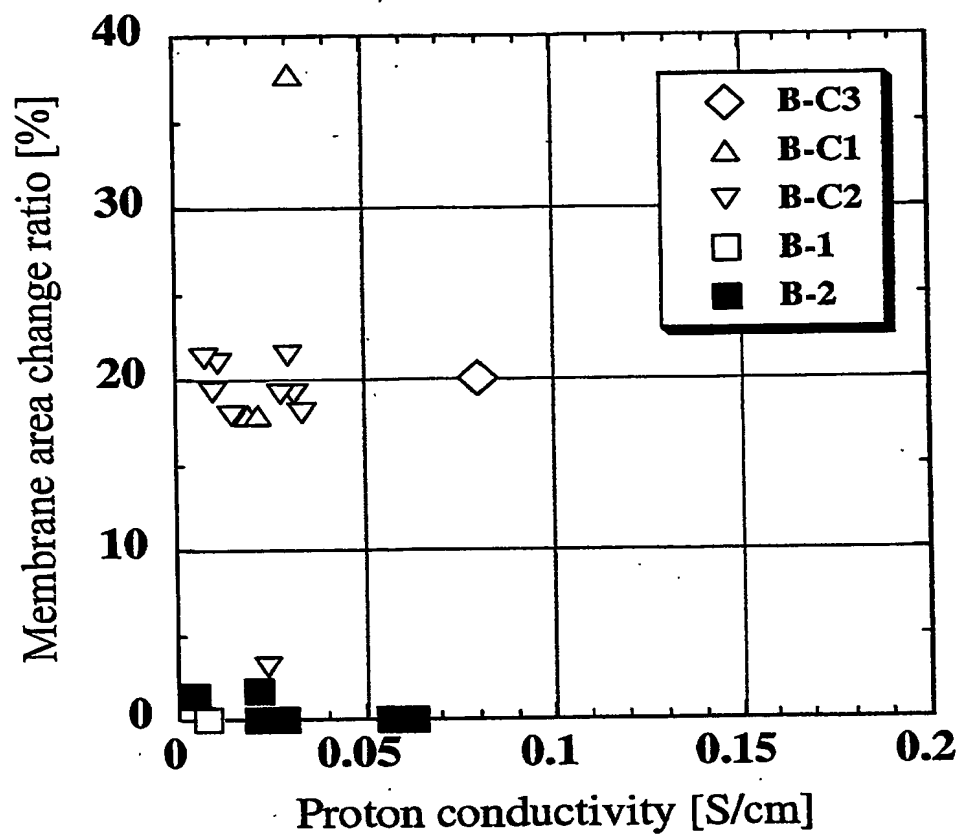
24. 25℃で湿度100%の条件でプロトン伝導度が0.001 S/cm以上10.0 S/cm以下であり、25℃でのメタノールの透過係数の逆数が0.01 m²h/kgμm以上10.0 m²h/kgμm以下であり、さらに25℃における乾燥状態と湿潤状態での面積変化率が約1%以下であることを特徴とする燃料電池用電解質膜。

25. ポリイミドが、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分としてオキシジアニリンを各々含有するポリイミドである請求項24記載の燃料電池用電解質膜。

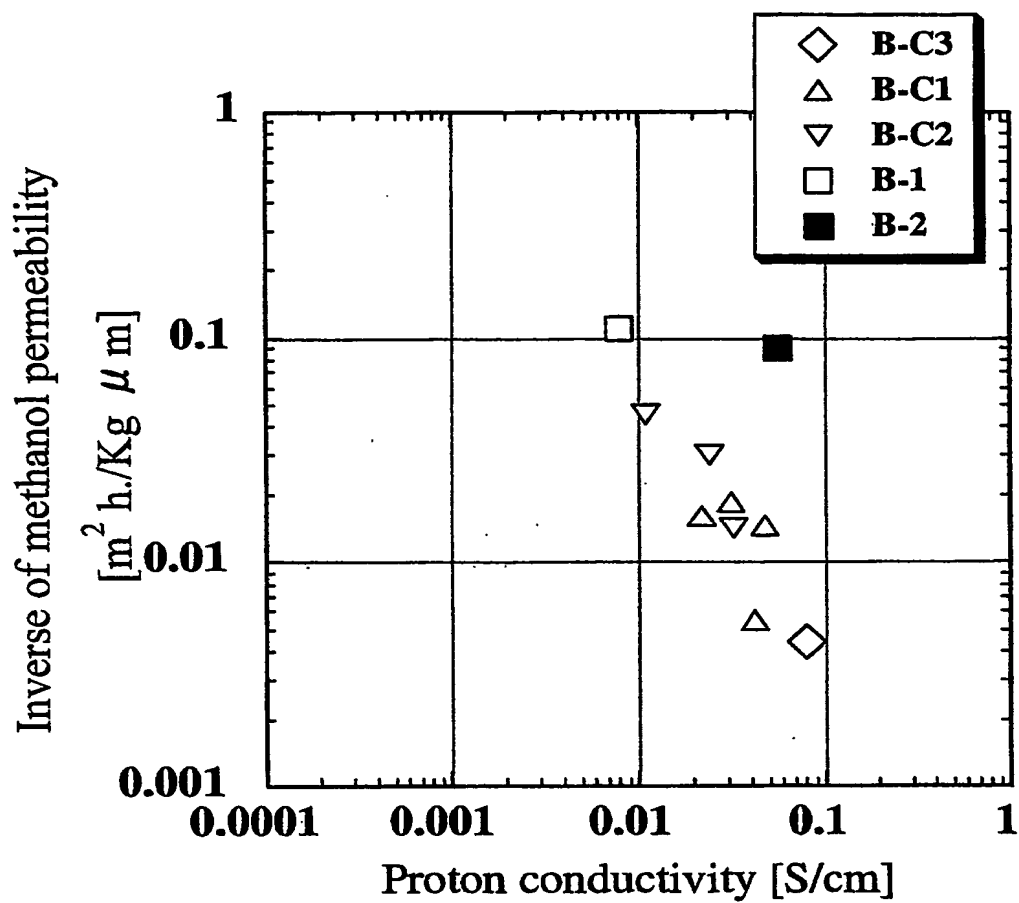
26. 請求項24又は25記載の燃料電池用電解質膜を用いた電解質膜－電極接合体。

27. 請求項26記載の電解質膜－電極接合体を用いた燃料電池。

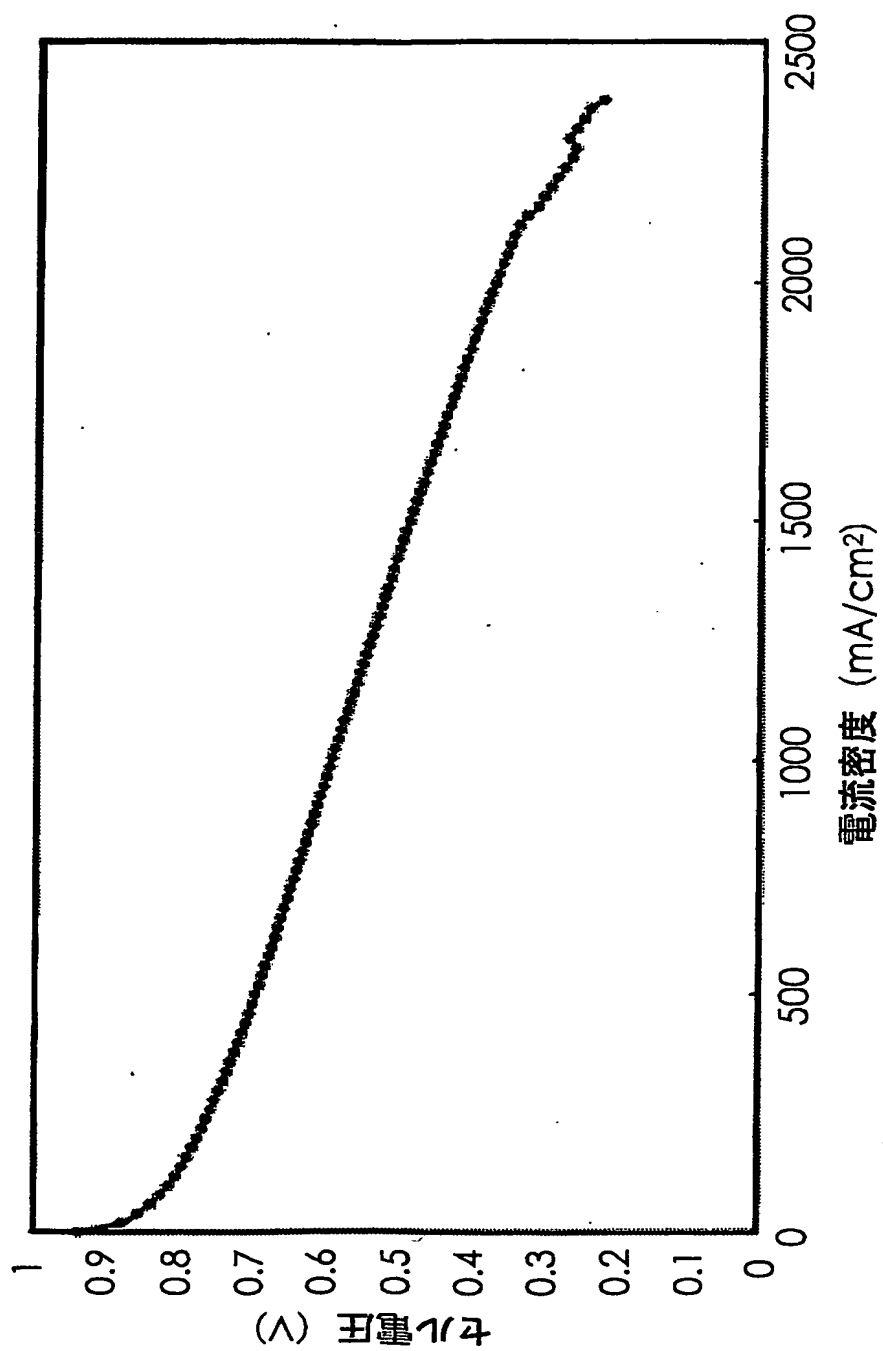
第 1 図



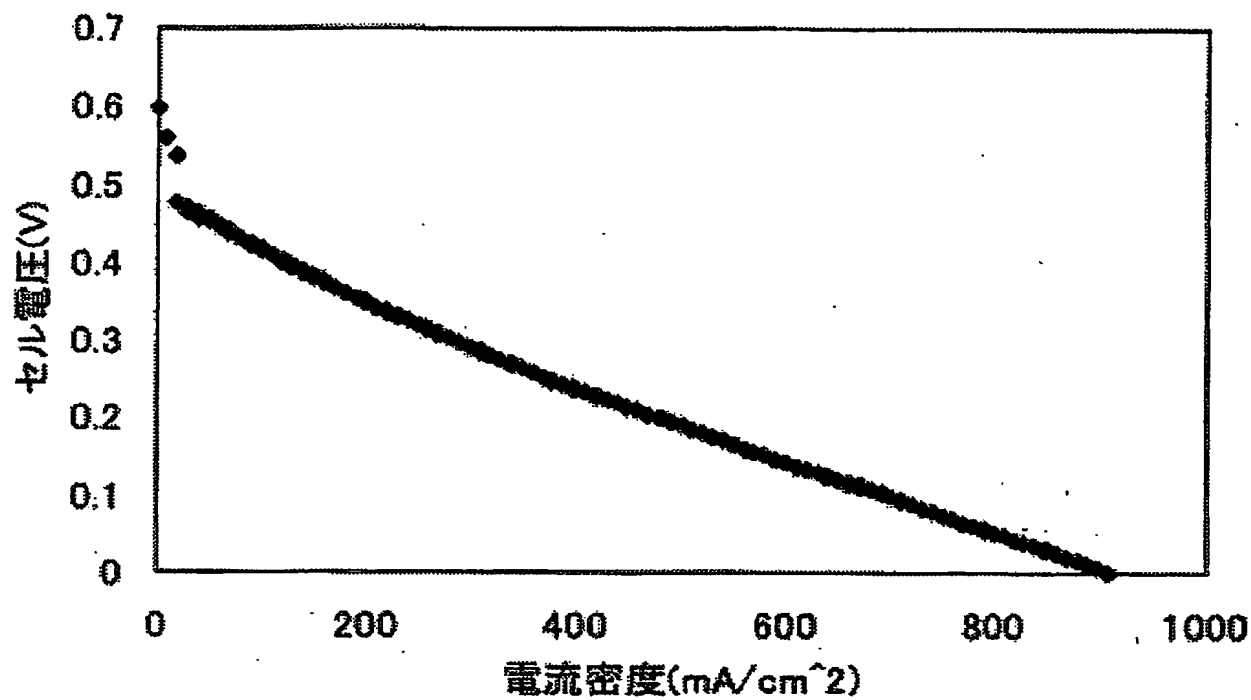
第 2 図



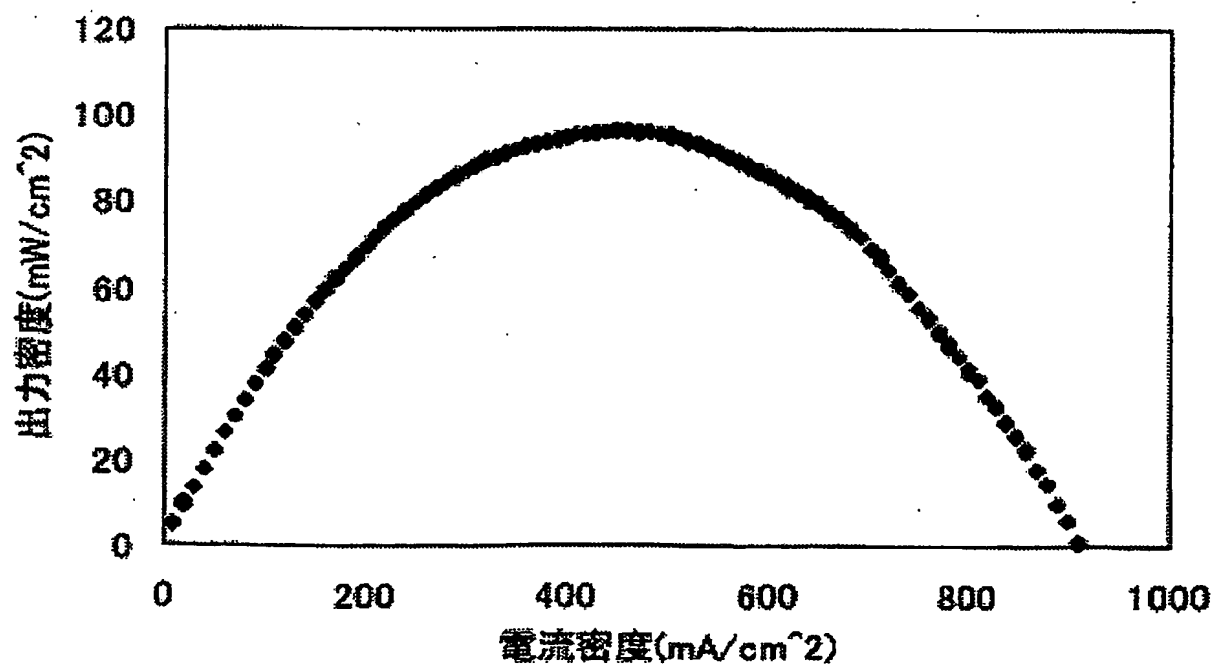
第 3 図



第 4 図



第 5 図



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10, H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/54351 A1 (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 14 September, 2000 (14.09.00),	1-2, 4-7, 9-15, 17-19, 21-27
Y	Full text	2-3, 16
A	& EP 1202365 A	8, 20
X	JP 11-335473 A (Tokuyama Corp.), 07 December, 1999 (07.12.99),	1, 3-6, 9-19, 22-27
Y	Full text	2-3, 16
A	(Family: none)	7-8, 20-21
X	JP 2000-149965 A (Teijin Ltd.), 30 May, 2000 (30.05.00),	1, 3-6, 9-13, 24-27
Y	Full text	2
A	(Family: none)	7-8, 14-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2003 (10.06.03)Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/02630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-81220 A (Honda Motor Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Full text & EP 1085590 A1 & US 6465120 B1	24, 26-27
X	JP 2001-158806 A (Honda Motor Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Full text & EP 1085051 A1 & US 6523699 B1	24, 26-27
X	JP 2001-247741 A (Japan Automobile Research Institute), 11 September, 2001 (11.09.01), Full text (Family: none)	24, 26-27
P, X	JP 2002-83612 A (Takeo YAMAGUCHI, et al.), 22 March, 2002 (22.03.02), Full text	1-2, 4-14, 16-22, 24, 26-27
P, A	(Family: none)	3, 15, 23, 25
P, X	JP 2003-22823 A (Nitto Denko Corp.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full text	1, 3-7, 9-12, 14, 18-19, 22, 24, 26-27
P, A	(Family: none)	2, 8, 13, 15-17, 20-21, 23, 25
E, X	JP 2003-86021 A (UNI-CHEMICAL CO., LTD.), 20 March, 2003 (20.03.03), Full text	1-7, 9-12, 14, 18-19, 22, 24, 26-27
E, A	& WO 02/33709 A1	8, 13, 15-17, 20-21, 23, 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/02630

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a special technical feature which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept. Claims 1 to 23 have a special technical feature of an electrolyte film having a porous base material having pores filled with a first polymer capable of conducting a proton, wherein the porous base material comprises at least one second polymer selected from the group consisting of polyimides and polyamides, whereas, claims 24 to 27 have a special technical feature of an electrolyte film, wherein it has a proton conductivity in a specific range, a reciprocal number of the permeation coefficient for methanol in a specific range, and a rate of change in its area between the dried state and the wet state in a specific range, the ranges being described in claim 24. These technical features are clearly different from each other.

Accordingly, there is no special technical feature among a group of inventions according to claims 1 to 27 which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept. It is clear that a group of inventions according to claims 1 to 27 does not comply with the requirement of unity of inventions.

Further, the number of inventions which are so linked as to form a single general inventive concept, that is, the number of inventions in the present application is considered in the following.

As mentioned above, a group of inventions according to claims 1 to 23 are linked only in the matter of an electrolyte film having a porous base material having pores filled with a first polymer capable of conducting a proton, wherein the porous base material comprises at least one second polymer selected from the group consisting of polyimides and polyamides.

However, the matter is described in the prior art documents, such as

WO 00/54351 A1 (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd.) 2000. 09. 14,

JP 11-335473 A (Tokuyama Corp.) 1999. 12. 07, and

JP 2000-149965 (Teijin Corp.) 2000. 05. 30,

and therefore, can not be a special technical feature.

As a result, there is no special technical feature among a group of inventions according to claims 1 to 23 which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

Accordingly, the scope of claims of the present application describes three inventions classified into claims 1 to 13, claims 14 to 23, and claims 24 to 27.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 8/02, 8/10, H01B1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 8/02, 8/10, H01B1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/54351 A1 (株式会社先端科学技術インキュベーションセンター) 2000. 09. 14, 全文 & EP 1202365 A	1-2, 4-7, 9-15, 17-19, 21-27
Y		2-3, 16
A		8, 20
X	JP 11-335473 A (株式会社トクヤマ) 1999. 12. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9-19, 22-27
Y		2-3, 16
A		7-8, 20-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-149965 A (帝人株式会社) 2000. 05. 30, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9-13, 24-27
Y		2
A		7-8, 14-23
X	J P 2001-81220 A (本田技研工業株式会社) 2001. 03. 27, 全文&EP 1085590 A1 &US 6465120 B1	24, 26-27
X	J P 2001-158806 A (本田技研工業株式会社) 2001. 06. 12, 全文&EP 1085051 A1 &US 6523699 B1	24, 26-27
X	J P 2001-247741 A (財団法人日本自動車研究所) 2001. 09. 11, 全文 (ファミリーなし)	24, 26-27
P, X	J P 2002-83612 A (山口猛央 外2名) 2002. 03. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4-14, 16- 22, 24, 26-27
P, A		3, 15, 23, 25
P, X	J P 2003-22823 A (日東電工株式会社) 2003. 01. 24, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-7, 9-12, 14, 18-19, 22, 24, 26-27
P, A		2, 8, 13, 15- 17, 20-21, 23, 25
E, X	J P 2003-86021 A (ユニケミカル株式会社) 2003. 03. 20, 全文&WO 02/33709 A1	1-7, 9-12, 14, 18-19, 22, 24, 26-27
E, A		8, 13, 15-17, 20-21, 23, 25

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1-23は、多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなることを特別な技術的特徴としているのに対し、請求の範囲24-27は、燃料電池用電解質膜において、請求の範囲24に記載されるような特定の範囲のプロトン伝導度、特定の範囲のメタノールの透過係数の逆数、特定の範囲の乾燥状態と湿潤状態での面積変化率を有することを特別な技術的特徴としているが、これらの技術的特徴が異なることは明らかである。

そうすると、請求の範囲1-27に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないことになる。そのため、請求の範囲1-27に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち発明の数について検討する。

請求の範囲1-23に記載されている一群の発明は、前記したように、多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなるという事項でのみ連関していると認められる。

しかしながら、この事項は先行技術文献、例えば
WO 00/54351 A1 (株式会社先端科学技術インキュベーションセンター)
2000.09.14、
JP 11-335473 A (株式会社トクヤマ) 1999.12.07、
JP 2000-149965 A (帝人株式会社) 2000.05.30、
等に、記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1-23に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないことになる。

従って、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1-13と、請求の範囲14-23、請求の範囲24-27に区分される3個の発明が記載されていることとなる。